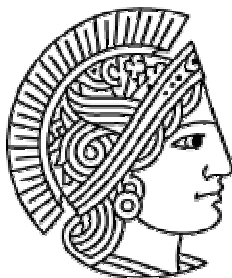


**Bioabbaubare Tenside durch reduktive Aminierung  
von Isomaltulose  
- Heterogenkatalysator-, Analytik- und Verfahrensentwicklung -**

Vom Fachbereich Chemie  
der Technischen Universität Darmstadt



zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)  
genehmigte

**Dissertation**

eingereicht von

**Dipl.-Ing. Ragunathan Sanchayan**  
aus Colombo, Sri Lanka

Berichterstatter:	Prof. Dr.-Ing. H. Vogel
Mitberichterstatter:	Prof. Dr. E. Gruber
Tag der Einreichung:	15 Dez. 2004
Tag der mündlichen Prüfung:	31 Jan. 2005

Darmstadt 2005

D 17

*für meine Eltern  
und  
meine Schwester Jananie*

Diese Arbeit wurde auf Anregung von Herrn Prof. Dr. –Ing. H. Vogel und Herrn Prof. Dr. M. Kunz am Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie des Fachbereichs Chemie der Technischen Universität Darmstadt sowie in der Zentralabteilung für Forschung, Entwicklung und Services (ZAFES) der Südzucker AG in Obrigheim/Pfalz in der Zeit von September 1999 bis September 2003 durchgeführt.

Mein Dank gilt Herrn Prof. Dr. –Ing. H. Vogel für die Überlassung des interessanten Themas, seine engagierte Betreuung und für die freundliche Übernahme des Referates. Herrn Prof. Dr. E. Gruber gilt mein Dank für die Übernahme des Koreferates.

Für die Überlassung des Arbeitsplatzes und die zahlreichen und anregenden fachlichen Diskussionen bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr. M. Kunz, Herrn Dr. A. Haji Begli und Herrn Dr. J. Kowalczyk von der Südzucker AG.

Allen Mitarbeitern der ZAFES/Südzucker AG gilt mein Dank für das stets gute Arbeitsklima. Mein besonderer Dank gilt Herrn W. Kundel der Arbeitsgruppe Analytik für die freundliche Mitarbeit bei der Entwicklung der neuen Analyseverfahren und Frau A. Janßen bei der Musterherstellung. Weiterhin danke ich den Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Chemische Katalyse/Polymere Herr R. Riemenschnitter, Herrn K. Mantyk, Frau G. Gutheil, Frau S. Willius und Frau M. Drescher der Arbeitsgruppe Analytik für die Unterstützung und Hilfsbereitschaft bei der Durchführung dieser Arbeit.

Frau Dr. S. Ehrhardt, Frau M-B. Babbel, Frau S. Schweißing und Herrn Dr. S. Peters gilt mein Dank für die Anregungen und Hilfe bei der Anfertigung dieser Arbeit.

Ganz besonderer Dank gilt ebenfalls meinen Eltern und Geschwistern. Ihre immerwährende Unterstützung war steter Ansporn und hat so wesentlich zum Entstehen dieser Arbeit beigetragen.

1.	EINLEITUNG .....	1
2.	AUFGABENSTELLUNG .....	6
3.	THEORETISCHER TEIL.....	8
3.1.	Grenzflächenaktivität und Tenside .....	8
3.1.1.	Klassifizierung der Tenside .....	9
3.1.2.	Technische Entwicklung der Tenside .....	10
3.1.3.	Kohlenhydrattenside .....	12
3.1.4.	Umweltverhalten von Tensiden.....	16
3.2.	Reduktive Aminierung .....	17
3.2.1.	Allgemeines .....	17
3.2.2.	Reduktive Aminierung von Kohlenhydraten.....	21
3.2.3.	Neben- und Folgereaktionen der reduktiven Aminierung .....	29
3.2.4.	Maillard-Reaktion .....	37
3.2.5.	Gesamtreaktionsschema .....	39
3.3.	Chemische Katalyse .....	41
3.3.1.	Heterogene Hydrierkatalysatoren.....	43
3.3.2.	Katalysatoren in der reduktiven Aminierung.....	44
3.4.	Reduktive Aminierungsreaktionen.....	54
3.4.1.	Aufarbeitung der Produkte .....	55
4.	EXPERIMENTELLER TEIL.....	56
4.1.	Versuchsanlagen.....	56
4.2.	Analytik.....	57
4.2.1.	GC-Analyse .....	59
4.3.	Analytische Methoden zur Strukturaufklärung .....	70
4.3.1.	Massenspektrometrie.....	70
4.3.2.	NMR-Spektroskopie .....	70
4.4.	Methodik und Wahl der Reaktionsbedingungen.....	71
4.4.1.	Standardreaktionsbedingungen.....	72
4.5.	Katalysatorauswahl .....	73
4.5.1.	Einfluss des Trägermaterials.....	74
4.5.2.	Einfluss von Dotierungen mit weiteren Metallen .....	75
4.5.3.	Vergleichsparameter .....	75
5.	ERGEBNISSE UND DISKUSSION.....	77
5.1.	Analytik.....	77
5.1.1.	Ergebnisse der GC/MS .....	77
5.1.2.	Ergebnisse der NMR-Spektroskopie .....	83

5.2.	Voruntersuchungen.....	85
5.2.1.	Untersuchung zur Apparaturunabhängigkeit der Reaktion .....	85
5.2.2.	Reproduzierbarkeit der Experimente .....	87
5.3.	Katalysatorprüfung.....	89
5.3.1.	Pd/C-Festbettkatalysatoren .....	89
5.3.2.	Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Festbettkatalysatoren .....	93
5.3.3.	Pd/TiO <sub>2</sub> -Festbettkatalysatoren .....	93
5.3.4.	Einfluss von Zusatzstoffen auf Pd/TiO <sub>2</sub> -Katalysator .....	98
5.3.5.	Pd/ZrO <sub>2</sub> -Festbettkatalysatoren .....	104
5.3.6.	Weitere Katalysatoren.....	115
5.3.7.	Zusammenfassung der bisherigen Ergebnisse .....	116
5.4.	Laufzeituntersuchungen .....	117
5.5.	Untersuchungen zum Dodecylaminumsatz.....	122
5.5.1.	Osylaminreaktion.....	122
5.5.2.	Zudosierung von Isomaltulose .....	124
5.5.3.	Isomerisierung und Hydrierung.....	128
5.6.	Herstellung der Produktmuster.....	130
5.6.1.	Produktmuster im Kilogrammmaßstab .....	130
5.6.2.	Synthese von Dodecylisomaltamin-1 .....	131
5.6.3.	Synthese von Dodecylisomaltamin-2 .....	132
5.7.	Anwendungstechnische Untersuchungen.....	134
5.7.1.	Messungen zur Oberflächenspannung .....	134
5.7.2.	Mikrobielle Untersuchungen zum Produkt .....	135
5.8.	Verfahrensvorschlag für die reduktive Aminierung .....	136
5.8.1.	Reaktorauswahl.....	138
6.	ZUSAMMENFASSUNG .....	144
7.	AUSBLICK .....	148
8.	ANHANG .....	150
8.1.	Abkürzungsverzeichnisse .....	150
8.2.	Stoffdaten und Tabellen .....	151
8.2.1.	Edukte und Produkte .....	151
8.2.2.	Verwendete Chemikalien.....	152
8.2.3.	Getestete Katalysatoren.....	153
8.3.	Aufbau der Hydrieranlagen im Hochdrucklabor .....	156
8.4.	Gaschromatographische Analyse .....	157
8.4.1.	Probenvorbereitung für GC-Analyse .....	157
8.4.2.	Oximierung und Silylierung.....	158
8.4.3.	Permethylierung mit Methyliodid bzw. deuteriertem Methyliodid .....	158
8.4.4.	Acetylierung mit <i>N</i> -methyl-bis(trifluoroacetamide) (MBTFA) .....	158

8.5.	Arbeitsvorschriften zur reduktiven Aminierung.....	160
8.5.1.	Reaktion unter Standardbedingungen .....	160
8.5.2.	Variationen der Reaktionsbedingungen.....	160
8.5.3.	Reaktionsführung bei Produktmusterherstellung.....	161
8.5.4.	Reaktionsführung bei Dodecylisomaltamin-1 Synthese.....	161
8.5.5.	Reaktionsführung bei der Dodecylisomaltamin-2 Synthese .....	162
8.6.	Aufarbeitung der aminierten Produkte .....	163
8.6.1.	Aufarbeitung des Produktmusters (Isomerengemisch) .....	163
8.6.2.	Aufarbeitung des Produkts aus DIA-1 Synthese.....	164
8.6.3.	Aufarbeitung des Produkts aus Isomaltamin-2 Synthese .....	165
8.6.4.	Aufarbeitung des Produkts aus DIA-2 Synthese.....	165
8.7.	Ergebnisse von GC/MS und NMR-Untersuchungen .....	166
8.7.1.	Ergebnisse der GC/MS-Untersuchungen.....	166
8.7.2.	Ergebnisse der NMR-Spektroskopischen Untersuchungen.....	168
8.8.	Oberflächenspannung-Untersuchungen.....	171
8.9.	Mikrobielle Untersuchungen .....	173
	LITERATURVERZEICHNIS .....	175

## 1. Einleitung

Die Entdeckung der fossilen Energiequellen Anfang des letzten Jahrhunderts trug entscheidend zum Wirtschaftswachstum der Industrienationen bei. Da im Zuge der Erdölkrise die Ungewissheit über die Verfügbarkeit dieser Energiequelle wuchs, wurde nach neuen Quellen gesucht. Zu Beginn der achtziger Jahre kam der Begriff „Nachwachsende Rohstoffe“ zum Vorschein und taucht seitdem immer wieder unter dem Aspekt der Schonung der begrenzt vorhandenen fossilen Energieressourcen auf. Aus natürlich vorkommenden Quellen gewonnene Fette, Öle, Stärke und Zucker sind u.a. unter dem Begriff Nachwachsender Rohstoffe allgemein bekannt [1]. Umweltverträglichkeit, biologische Abbaubarkeit und Schonung der Ressourcen werden u.a. wirtschaftlich und politisch mit diesem Begriff in Verbindung gebracht. Mit der EU-Agrarreform von 1992 bekamen die nachwachsenden Rohstoffe in Europa eine größere Bedeutung, denn es ist seit dem möglich, auf stillzulegenden Ackerflächen Pflanzen für den „Non-Food-Bereich“ gewinnbringend anzubauen. Dies scheint auch mit Blick auf die Nachhaltigkeit der erzeugten Produkte erstrebenswert.

Während nachwachsende Rohstoffe im Energiesektor derzeit nur eine untergeordnete Rolle spielen, besteht im Rohstoffsektor seitens der chemischen Industrie ein großer Nachholbedarf in der Grundlagen- und Anwendungsforschung [2, 3]. In den letzten Jahren verbrauchte die deutsche chemische Industrie jährlich ca. 22 Mio. t organische Erzeugnisse als Industrierohstoff. Davon sind 89 % Erdöl und Erdgas, 2 % Kohle und 9 % (1,8 Mio. t) nachwachsende Rohstoffe [4]. Aufgrund des bisher von der Petrochemie bestimmten Preisniveaus sind bislang keine Grundprodukte der chemischen Industrie, sondern lediglich nur höher veredelte Spezialchemikalien aus nachwachsenden Rohstoffen marktfähig. Einige exemplarische Produkte sind Tenside auf Zucker- und Fettsäure- bzw. Fettalkoholbasis [5], naturfaserverstärkte Verbundwerkstoffe [6] oder umweltfreundliche Hydraulik- und Schmierstoffe auf Basis pflanzlicher sowie tierischer Öle [7]. Eine zunehmende Bedeutung gewinnt auch das Bioethanol seitens umweltfreundlicher Kraftstoffe.

Fast die Hälfte der verwendeten Rohstoffe auf Basis nachwachsender Rohstoffe sind Öle und Fette, die zu Waschmitteln, Lackrohstoffen, Schmierölen sowie Textil-, Leder-, und Papierhilfsmitteln verarbeitet werden. An zweiter Stelle stehen Polysaccharide, Stärke mit ca. 620 000 t und Cellulose mit 300 000 t, die zu Klebstoffen, Emulgatoren, Verdickern, Hilfsmitteln für die Papierherstellung, Folien, Cellulosenitrat und Celluloseacetat verarbeitet

werden [4, 9, 10]. Mit ca. 30 000 t/ja kommt dann die Saccharose an letzter Stelle, die im Wesentlichen bei der biotechnischen Fermentation als Substrat Verwendung findet [1, 11].

Der geringen Nutzung der Polysaccharide und niedermolekularen Zucker steht ein enormer Rohstoffbedarf und ein Produktpotential gegenüber. Saccharose stellt mit einer Weltjahresproduktion von über 110 Mio. t/ja die am meisten produzierte, definierte, organische Verbindung überhaupt dar, die in hoher Reinheit, zu moderatem Preis und dazu noch versorgungssicher zur Verfügung steht [12]. Auf Grund dieser Vorteile hat es in der Vergangenheit immer wieder Bemühungen gegeben, dieses in großem Umfang zur Verfügung stehende Kohlenhydrat vermehrt als Grundchemikalie einzusetzen [13]. Der von der Natur erbrachte Veredlungsgrad und seine Vorteile gegenüber fossilen Rohstoffen (Wasserlöslichkeit, biologische Verträglichkeit und Abbaubarkeit, Nicht-Toxizität) sprechen für den Einsatz der Kohlenhydrate als chemischen Rohstoff. In dieser Hinsicht kommt der Pflanzenzüchtung bei der Rohstoffproduktion mit konventionellen und gentechnischen Methoden eine besondere Bedeutung zu [8].

Die Wasserlöslichkeit der Kohlenhydrate ermöglicht durch die Verknüpfung mit Fettderivaten die Herstellung von oberflächenaktiven Agenzien mit technisch interessanten Perspektiven im Detergenzien- und Emulgatorenbereich. Derartige Tenside auf Kohlenhydratbasis weisen Vorteile hinsichtlich ihrer biologischen Abbaubarkeit und Umweltverträglichkeit auf, sind überwiegend toxikologisch unbedenklich und eine gute Alternative auf dem bisher von Petro- und Oleogroundchemikalien beherrschten Tensidmarkt [14, 15, 16]. Die Herstellung von Saccharosepartialestern und -ethern in technisch interessanten hohen mono-Ausbeuten erwies sich als ausgesprochen schwierig, so dass bisher kein wirtschaftliches Verfahren zur Herstellung derartiger Produkte, die positive anwendungstechnische Eigenschaften als Tenside und Emulgatoren besitzen, existiert [17, 18, 19].

Das geringe Anwendungspotential der Saccharose als chemischen Rohstoff ist auf ihre Säurelabilität [20] und auf ihre Überfunktionalisierung durch acht Hydroxylgruppen annähernd gleicher Reaktivität zurückzuführen. Diese Eigenschaften erlauben eine selektive Chemie mit hohen Produktausbeuten nur unter schwierigen Bedingungen. Die Aufarbeitung der Produkte ist dadurch mit aufwändigen und kostenintensiven Trennoperationen verbunden. Als Abbauprodukte besitzen derzeit nur D-Glucose und D-Fructose (Invertzuckersirupe),



sowie die durch ihre Hydrierung hergestellte Hexitole, Sorbit und Mannit wirtschaftliche Bedeutung [21, 22, 23].

Um die durch die Polyfunktionalität der Saccharose entstehende Reaktivitäts- bzw. Selektivitäts-Problematik zu überwinden, wird ein kombinierter Ansatz von biotechnologischen und chemischen Methoden benötigt. So wurde bereits 1957 bei der Südzucker AG das Bakterium *Protaminobacter rubrum* isoliert, das die Saccharose in einer Transglucodierungsreaktion in ein neues reduzierendes Disaccharid, die Isomaltulose/Palatinose® (6-*O*-( $\alpha$ -D-Glucopyranosyl)-D-fructofuranose), umwandelt [24, 25]. Ein vereinfachtes Schema dieser Reaktion ist der Abbildung 1-1 zu entnehmen.

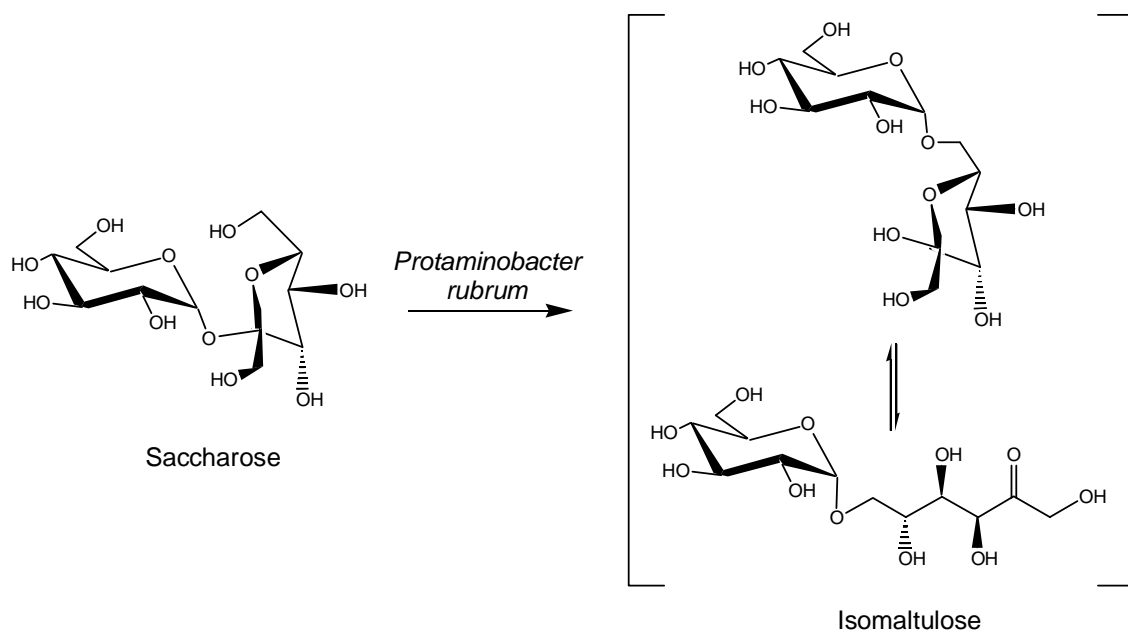


Abb.1-1: Herstellung von Isomaltulose durch enzymatische Transglucosidierung von Saccharose.

Die Entwicklung dieses Verfahrens im technischen Maßstab ermöglicht eine Weltjahresproduktion von mehr als 50 000 Tonnen, die zum Großteil zur Herstellung des Zuckerzusatzstoffs Isomalt/Palatin® dient [20, 26]. Das diabetische nicht-kariogene und kalorienreduzierte Süßungsmittel Isomalt wird durch die katalytische Reduktion von Isomaltulose hergestellt und besteht aus einem Gemisch der Mannit- und Sorbit-Epimeren.

Neben der erhöhten glycosidischen Bindungsstabilität gegenüber Saccharose besitzt Isomaltulose den Vorteil, dass aus einem nicht-reduzierenden Zucker selektiv eine reduzierende Disaccharidketose entsteht [20]. Durch die klassischen Reaktionen der Carbonylfunktion kann nun die Carbonylgruppe der offenkettigen Form der Isomaltulose

selektiv monofunktionalisiert werden. Aus Isomaltulose können durch reduktive Aminierung die (*N*-Alkyl)-Aminopolyole (= (*N*-*n*-Alkyl)-isomaltamine) hergestellt werden.

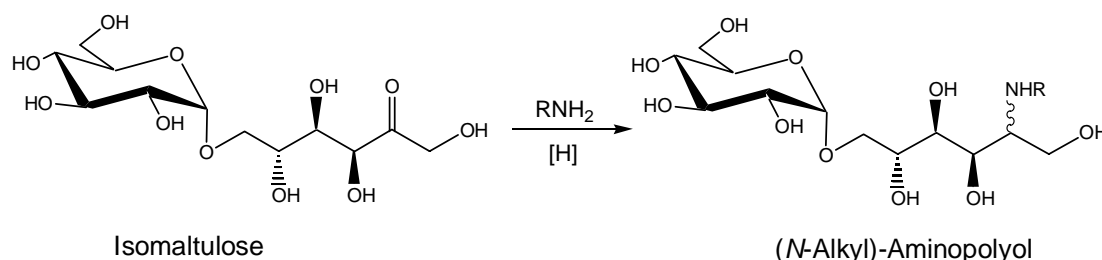


Abb. 1-2: Synthese von Aminopolyolen durch reduktive Aminierung von Isomaltulose.

Diese Aminopolyole sind wegen ihrer amphiphilen Eigenschaft im Tensidbereich und als Baustein bei der Synthese amphiphiler Polymere interessant. Mit geeigneter Kopplungskomponente wie Acryl- oder Methacrylfunktionen können (*N*-*n*-Alkyl)-isomaltamine über eine Amidverknüpfung zu polymerisierbaren Monomerbausteinen weiter verarbeitet werden [27, 28, 29]. Verwendet man Ammoniak oder Hydrazin als Aminierungsmittel, dann erhält man aus Isomaltulose die primären Isomaltamine, die in weiteren Reaktionsschritten zu amphiphilen Aminopolyolen umgesetzt werden können. Dagegen liefern die Fettamine wie *n*-Dodecylamin in einem einzigen Reaktionsschritt die erwünschten amphiphilen (*N*-*n*-Alkyl)-Isomaltamine, in diesem Fall *N*-*n*-Dodecylisomaltamin [30].

Das Hauptprodukt 1-*N*-Dodecylaminoisomalt (1-*N*-Dodecylamino-1-desoxy-6-*O*-( $\alpha$ -D-glucopyranosyl)-D-mannit bzw. -sorbit) kann entsprechend seinem Eigenschaftsprofil als hydrophiles Netzmittel, Emulgator oder waschaktive Substanz eingesetzt werden. Die Oberflächenspannungen wässriger Lösungen dieses Produktgemischs liegen deutlich unter 30 mN/m, so dass die Produkte im Detergentienbereich Einsatz finden können. Aufgrund seines ökologischen Verhaltens eignet sich dieses Produkt besonders als umweltfreundliches Tensid. Durch den Zuckerbaustein, der ca. 60 % des Gesamtmoleküls ausmacht, gelten diese Produkte nach OECD-Screening-Tests (Organisation for Economic Co-operation and Development) als biologisch abbaubar. Durch die sehr niedrige kritische Micellenbildungskonzentration des Produktgemischs, kurz c.m.c. genannt, ist ein Einsatz im Kosmetiksektor möglich [31]. Die Tenseigenschaften dieser Verbindungen sind verglichen mit anderen kommerziell erhältlichen, nicht-ionogenen Kohlenhydrattensiden

(Saccharosefettsäurepartialester, Alkylpolyglucoside oder Fettsäureglucamide) deutlich besser [30].

Die chemische Funktionalisierung der Isomaltulose durch reduktive Aminierung zu *N-n*-Dodecylisomaltaminen wäre ein bedeutender Beitrag zur verstärkten Nutzung nachwachsender Rohstoffe als chemische Grundstoffe. Wenn die technische Umsetzung des Verfahrens gelingen würde, besteht wegen der guten Tenseideigenschaften ein breites Spektrum von Anwendungsmöglichkeiten dieser Produkte.

## 2. Aufgabenstellung

Das Ziel der Arbeit war es, die reaktionstechnischen Grundlagen für die heterogen katalysierte reduktive Aminierung von Isomaltulose mit *n*-Dodecylamin/Wasserstoff zu *N-n*-Dodecylisomaltamin-1 zu erarbeiten, um dieser Reaktion vom Labormaßstab in den technischen Maßstab zu übertragen.

Im Wesentlichen soll für die Realisierung eines wirtschaftlich umsetzbaren Verfahrens ein geeigneter Festbettkatalysator mittels eines Auswahlverfahrens gefunden bzw. entwickelt werden. Die bisher untersuchten Suspensionskatalysatoren (Raney-Nickel, Pd/Aktivkohle) sind im Hinblick auf die Wirtschaftlichkeit eines technischen Verfahrens nicht geeignet. Unabhängig von der Art des Katalysators wurden bisher bei Standzeituntersuchungen kein stabiles Aktivitäts- und Selektivitätsniveau erreicht. Es wird vermutet, dass sowohl die Aktivitäts- als auch Selektivitätsabnahme auf eine stetige Adsorption von *n*-Dodecylamin bzw. amphiphiler Aminierungsprodukte zurückzuführen ist. Vermutlich verursachen die Maillard-Produkte, die durch den alkalischen Zuckerabbau und Umlagerungsreaktionen entstehen, zusätzlich ein Fouling des Katalysators. Die niedrige Lebensdauer bisher eingesetzten Suspensionskatalysatoren und das erschwerte Handling sind die Triebkräfte, um nach einem geeigneten Festbettkatalysator zu suchen. Eine wirtschaftliche Umsetzung des Verfahrens hängt daher von der Entwicklung eines Katalysators ab, der selektiv die Bildung des aminierten Produkts fördert und die Desaktivierung unterbindet.

Im Mittelpunkt der Katalysatorauswahl soll eine systematische Untersuchung von verschiedenen kommerziell erhältlichen Festbettkatalysatoren im Labormaßstab stehen. Aus den Erkenntnissen dieser Untersuchungen kann beim Bedarf in Zusammenarbeit mit den Herstellern ein Katalysator für die technische Umsetzung entwickelt werden. Der neue Festbettkatalysator soll sich vor allem durch eine hohe Aktivität, Selektivität sowie Lebensdauer und niedrige Kosten auszeichnen.

Eine weitere Aufgabe ist es, eine neue zuverlässige und umfangreiche Analysemethode für reduktive Aminierungsreaktionen zu entwickeln. Die neue Analytik soll die Basis für spätere kinetische Studien werden, die zur Reaktorauslegung notwendig sind. Mit der bisher verwendeten HPLC-Analysenmethode konnte man nur die Amine und aminierte Produkte

erfassen. Die Zucker und Hydrierprodukte wurden nur rein rechnerisch über Bilanzausgleich ermittelt. Diese Methode ist mit zu großen Ungenauigkeiten verbunden, um sie bei einer Prozesskontrolle einzusetzen.

Die neue Analysemethode soll in Anlehnung an eine existierende GC-Methode für Zucker und Zuckeralkohole aufgebaut und erweitert werden. Um die anfallende Produktvielfalt zu begrenzen, soll *n*-Dodecylamin stellvertretend für die natürlich vorkommenden längerkettigen Fettamine, welche bei einem technischen Verfahren Verwendung finden sollen, eingesetzt werden. Um die zu entwickelnde Methode zu überprüfen, soll die Massenspektrometrie sowie  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Techniken herangezogen werden. Zu diesem Zweck sollen im Rahmen dieser Arbeit die wichtigen Isomere des Hauptprodukts *N-n*-Dodecylisomaltamin<sup>1</sup> (DIA-1 und DIA-2 genannt) präparativ in hoher Reinheit hergestellt werden.

Während die Präparation von DIA-1 ausgehend von Isomaltulose und *n*-Dodecylamin direkt erfolgen kann, wird eine zweistufige reduktive Aminierung für die Herstellung von DIA-2 in der Literatur vorgeschlagen. Es soll im Rahmen dieser Arbeit das DIA-2 präparativ hergestellt und charakterisiert werden. Außerdem soll das Hauptprodukt *n*-Dodecylisomaltamin für die anwendungstechnische Untersuchungen im Kilogrammaßstab hergestellt und die Aufarbeitung des Reaktionsaustrages systematisch untersucht werden.

Zum Abschluss der Arbeiten soll mit Hilfe der aus den reaktionstechnischen Untersuchungen gewonnenen Erkenntnisse und repräsentativen Reaktionsausträge ein Verfahrenskonzept ausgearbeitet werden und eine Kostenabschätzung auf Basis des optimierten Katalysators erfolgen.

---

<sup>1</sup>: Sammelbegriff für 1-*N-n*-Dodecylamino-1-desoxy-6-*O*-( $\alpha$ -D-Glucopyranosyl)-D-sorbit und –mannit sowie 2-*N-n*-Dodecylamino-2-desoxy-6-*O*-( $\alpha$ -D-Glucopyranosyl)-D-sorbit und –mannit.

### 3. Theoretischer Teil

#### 3.1. Grenzflächenaktivität und Tenside

Eine große Zahl natürlicher und technischer Prozesse findet an der Grenzfläche zweier Phasen statt [32]. Während die Kräfte zwischen Molekülen innerhalb einer Phase in alle Richtungen gleich groß sind und sich auf diese Weise zu Null addieren, trifft dies für die Wechselwirkung von Molekülen an Phasengrenzflächen nicht zu. Der Betrag der resultierenden Kraft ist vielmehr von Null verschieden, so dass sie in eine bevorzugte Richtung wirkt. Die Summe aller Kräfte, die zwischen Molekülen an einer Phasengrenzfläche wirken, wird als Grenzflächenspannung bezeichnet. Diese Grenzflächenspannung ist der Grund, dass zwischen zwei ansonsten miteinander nicht mischbaren Systemen eine klare Phasengrenze gebildet wird. Es gibt Substanzen, die diese Grenzflächenspannung so weit herabsetzen, dass diese nicht mischbaren Systeme nun vollständig oder zu einem gewissen Grad ineinander löslich bzw. mischbar werden. Solche Substanzen werden als grenzflächenaktiv oder nach E. Götte (1964) als Tenside (von lat.: *tensio* = *Spannung*) bezeichnet [32].

Tensidmoleküle haben eine charakteristische Struktur, an der mindestens eine hydrophile und eine hydrophobe Partialstruktur beteiligt sind. Bei den hydrophilen Anteilen des Moleküls handelt es sich meist um polare funktionelle Gruppen - z.B. Sulfat- ( $-OSO_3^-$ ), Sulfonat- ( $-SO_3^-$ ), Carboxylat- ( $-CO_2^-$ ) oder Hydroxyl-Gruppen ( $-OH^-$ ), während die hydrophoben Teile in der Regel unpolare Kohlenwasserstoffreste darstellen. Derartige organische Substanzen lösen sich in Wasser, wenn der hydrophile Teil überwiegt. Überwiegt dagegen der hydrophobe Rest, werden sich die wässrige und die organische Phase voneinander separieren. Erst wenn beide Teile des Moleküls miteinander im Gleichgewicht stehen, wird sich die Substanz an der Grenzfläche anreichern und ausrichten, wobei hydrophile Gruppen in die wässrige Phase eintauchen, während sich die hydrophoben Gruppen in Richtung der anderen festen, flüssigen oder gasförmigen Phase orientieren. Dieses Verhalten hydrophob/hydrophil ist typisch für Tenside und unterscheidet sie von anderen Stoffen [32].

Eine weitere charakteristische Eigenschaft der Tenside ist die Micellenbildung. Micellen bestehen aus Tensidmolekülen, die sich abhängig von einer gewissen Konzentration in einer wässrigen Lösung so anordnen, dass die polaren Gruppen der Moleküle eine Kugelschale bilden, während die unpolaren Kohlenwasserstoffreste in das Schaleninnere ragen. Wird die Konzentration der Tensidlösung weiter erhöht, lagern sich die Micellen zunächst zu

stäbchenförmigen Aggregaten zusammen, die schließlich ihrerseits eine hexagonal dichte Packung bilden können. In einer solchen „hexagonalen“ oder „flüssigkristallinen“ Phase erreicht die Zähigkeit (Viskosität) der Tensidlösungen ihr Maximum. Steigert man die Konzentration über dieses Maximum hinaus, ordnen sich die Stabmicellen zu Doppelschichten („lamellare Phase“) an. Ein Wasserfilm sorgt dafür, dass diese Schichten mit vergleichsweise geringer Reibung aneinander vorbei gleiten können und die Viskosität der Tensidlösung im oberen Konzentrationsbereich etwas abnimmt [33].

Die Fähigkeit zur Micellenbildung unterscheidet Tenside von allen übrigen organischen Stoffen und ist die Voraussetzung für ihre Fähigkeit, Unlösliches löslich zu machen, eine Eigenschaft, derer wir uns beim Waschen täglich bedienen.

- Die charakteristischen Eigenschaften von Tensiden sind:
- Erniedrigung der Grenzflächenspannung,
- Anreicherung in Grenzflächen,
- Bildung von Micellen.

### **3.1.1. Klassifizierung der Tenside**

Tenside werden im Allgemeinen nach Art und Ladung des hydrophilen Molekülanteils in vier Gruppen eingeteilt [32]:

1. anionische Tenside (Aniontenside)
2. kationische Tenside (Kationtenside)
3. nichtionische Tenside (Niotenside)
4. amphotere Tenside (Amphotenside).

Anionische Tenside tragen in der Regel Carboxylat-, Sulfat- oder Sulfonatgruppen als funktionelle Gruppen, während kationische Tenside fast ausschließlich durch quartäre Ammoniumgruppen charakterisiert sind. Typisch für Niotenside sind Polyetherketten, während ampholytische Tenside sowohl anionische als auch kationische Gruppen enthalten und sich demnach je nach pH-Wert wie Anion- oder Kationtenside verhalten können.

### 3.1.2. Technische Entwicklung der Tenside

Die Entwicklung der Tenside bekam ihren ersten und wichtigsten Impuls von der in der Mitte des zwanzigsten Jahrhunderts aufstrebenden Textilindustrie. Diese benötigte für ihre mannigfaltigen Prozesse der Veredlung von roher Baumwolle und Wolle zu fertigen Textilien spezielle grenzflächenaktive Substanzen. Als Dispergier-, Avivage- und Apperturmittel fanden die Tenside in der Textilveredlung ihre Anwendung, wobei zunächst die Beständigkeit gegen Wasserhärte eine wesentliche Forderung war. Die ersten Fortschritte in dieser Richtung wurden durch die Sulfatierung der pflanzlichen Öle erreicht.

Bis 1930 stand die technische Tensidchemie fast ausschließlich im Dienste der Textilindustrie. In den dreißiger Jahren setzte eine Entwicklung ein, die die synthetischen oder halbsynthetischen Tenside, für die Haushaltswaschmittel entdeckte. Waren bis zu diesem Zeitraum bis auf wenige Ausnahmen Öle und Fette die einzigen Rohstoffe für Tenside, so gewannen ebenfalls in dieser Zeit Rohstoffe auf Basis von Kohle und Erdöl zunehmend an Bedeutung, wenngleich die native, auf Ölen und Fetten beruhende Basis niemals verlassen worden ist.

Das erste Tensid, das ein Kohleprodukt als Basis hatte, das Diisopropylnaphthalin-sulfonat, wurde bereits 1917 bei der BASF gefunden. Dieses Tensid und weitere kurzkettige Verbindungen der Gruppe sind unter der Bezeichnung Nekal als gute Netzmittel auch heute noch bekannt. In demselben Zeitraum kamen auch die ersten Alkylbenzolsulfonate mit längerkettigen Alkylresten (I.G. Farbenindustrie) auf den Markt und verdrängten die anderen Produkte. Bei der Chemischen Fabrik Grünau wurde das besonders hautfreundliche Kondensationsprodukt aus Ölsäure und Oligopeptiden, das Lamepon A, entwickelt. Die ersten kationischen Tenside, *N*-Acyl-aminoethyltrialkyl-ammoniumsalz, Sapamine, wurden bereits 1927 bei Ciba hergestellt.

Zwei Entwicklungen in den 30er Jahren in Deutschland, die mit dem Namen Schrauth und Bertsch einerseits und Schöller und Wittwer andererseits verbunden sind, haben die Entwicklung der Tensidchemie nachhaltig beeinflusst [165].

Schrauth und Mitarbeitern gelang die katalytische Hochdruckhydrierung von Fettsäuren zu Fettalkoholen. Bertsch und Mitarbeiter, die bereits sulfatierte Fettsäureester (Avirol-Typen) und Fettsäureamide (Humectol-Typen) entwickelt hatten, erhielten durch Sulfatierung der



Fettalkohole primäre Alkylsulfate. Die Alkylsulfate, die ersten seifenfreien Waschmittel, kamen bereits 1932 als Bestandteil des Feinwaschmittels FEWA auf den Markt.

1930 erfanden Schöller und Wittwer die Oxethylierung, die Addition von Verbindungen mit einem aktiven Wasserstoffatom an Ethylenoxid. Das war die Geburtsstunde einer neuen Klasse von Tensiden, der *Nichtionischen*. Daraufhin kamen in schneller Folge viele nichtionische Tenside, Fettsäureoxethylate, Fettalkoholoxethylate und Alkylphenoloxethylate u.a., auf den Markt. Parallel zu diesen Entwicklungen wurde eine Reihe von neuen Öl- und Fettsäurederivaten, *O*-Acylisothionat, *N*-Acyl-*N*-Methyltaurin, *N*-Acylsarkosin und *N*-Acylaminoethylsulfat u.a. industriell hergestellt. Mitte der 40er Jahre kam mit der Entwicklung von Fettsäure-Sorbitanestern und deren Oxethylaten eine neue Klasse nichtionischer Tenside auf den Markt, die Spans und Tweens.

Bei den Wasch- und Reinigungsmitteln spielten bis dahin neben den Seifen, die Alkylsulfate sowie die Alkansulfonate eine wichtige Rolle. Alkylsulfate erhielt man durch Sulfatierung von primären Alkoholen oder durch Anlagerung von Schwefelsäure an langkettige Olefine. Im letztgenannten Fall entstehen sekundäre Alkylsulfate, die als Teepol bekannt sind. Sekundäre Alkansulfonate wurden großtechnisch durch Sulfochlorierung und anschließende Verseifung erzeugt; sie haben heute noch unter der Bezeichnung Mersolat Bedeutung als Emulgatoren.

Bis zur Umstellung der Rohstoffe aus Erdölbasis dienten in Deutschland die weitgehend linearen Kohlenwasserstoffe aus Fischer-Tropsch-Anlagen als Ausgangsstoffe für die großtechnische Produktion von Tensiden. Die Olefine im Bereich C<sub>10</sub> bis C<sub>14</sub> wurden zur Alkylierung von Benzol zwecks Herstellung von Alkylbenzolsulfonat, die Paraffine im Bereich C<sub>13</sub> bis C<sub>18</sub> zur Produktion von Alkansulfonaten verwendet. Die höhermolekularen Kohlenwasserstoffe, der Fischer-Tropsch-Gatsch, wurden zu Fettsäuren oxidiert, welche u.a. als synthetische Seife Verwendung fanden.

Mit dem Ausbau der Erdölverarbeitung standen der chemischen Industrie zunächst niedermolekulare Olefine zur Verfügung, von denen Ethylen als Ausgangsstoff für Ethylenoxid, dem Grundbaustein nichtionischer Tenside, und Propylen als Ausgangsstoff hydrophober Reste besonders interessant waren. Trimerisierung von Propylen diente zur Herstellung von Isononylphenol, Ausgangsprodukt für nichtionische Tenside, tetrameres

Propylen zur Herstellung von verzweigtkettigem Dodecylbenzol, Ausgangsstoff für einen neuen Typ von Alkylbenzolsulfonaten. Stellten in den 50er Jahren die Alkylbenzolsulfonate sowie die Nonylphenol- und Fettalkoholoxethylate die Hauptmenge dar, mit der ein großer Teil des Tensidbedarfs gedeckt werden konnte, so ging die Entwicklung von Tensiden für besondere Zwecke auch nach 1950 weiter. Bemerkenswert ist, dass in dieser Zeit neuartige Tenside insbesondere durch Einbau neuer hydrophober Reste in die Tensid-Moleküle synthetisiert wurden.

Ab 1960 hat die Forderung nach der biologischen Abbaubarkeit der Tenside in Wasch- und Reinigungsmitteln zu großen Veränderungen geführt. Das marktbeherrschende Produkt, Tetrapropylenbenzolsulfonat (TPS), welches durch seine starken Schaumbildung Umweltprobleme verursachte, wurde mit großem technischem Aufwand durch lineares Alkylbenzolsulfonat (LPS) ersetzt. Die linearen Alkylbenzolsulfonate zeichnen sich durch gute biologische Abbaubarkeit und ihre vielseitigen anwendungstechnische Eigenschaften aus. Ein weiterer ökologischer Aspekt, die Forderung nach Reduzierung oder Eliminierung des Phosphats in Waschmitteln, stimulierte zusammen mit der Forderung nach schneller biologischer Abbaubarkeit neue technische Entwicklungen: Alkylsulfonate, Olefinsulfonate sowie  $\alpha$ -Sulfofettsäureester rückten als mögliche großtechnische Produkte in das Blickfeld.

Gerade im Zeitalter einer zunehmenden Verknappung fossiler Rohstoffe und steigenden Umweltbewusstseins, liegt der Schwerpunkt der Tensidchemie auf der Synthese von besonders umweltverträglichen Tensiden auf Basis nachwachsender, fettchemischer Rohstoffe. Seit Mitte der 70er Jahren wird verstärkt die Entwicklung neuer Kohlenhydrattenside angestrebt.

### **3.1.3. Kohlenhydrattenside**

Die Entwicklung der Tensidchemie ist in den letzten Jahren stark von ökologischen und physiologischen Aspekten sowie von der Orientierung zu nachwachsenden Rohstoffen bestimmt worden. Neben dem schon etablierten Einsatz nativer Fette und Öle besteht an Kohlenhydraten als hydrophile Komponenten ein immer größer werdendes Interesse [5, 13, 21, 85]. Die Umsetzung mit hydrophoben Komponenten (Fettsäuren und Derivate, Fettalkohole, Fettamine) zu amphiphilen Verbindungen eröffnet Wege, Kohlenhydrattenside vollständig aus nachwachsenden Rohstoffen herzustellen.

Zu den bekanntesten Vertretern mit Bedeutung auf dem Tensidmarkt gehören die Alkylpolyglucoside (APG's), die hervorragende Eigenschaften im Wasch-, Spül- und Reinigungsmittelbereich aufweisen [85, 176]. Sorbitanfettsäureester und ihre Ethoxylate, die durch Veresterung von D-Sorbit synthetisiert werden, besitzen als Emulgatoren einen breiten Anwendungsbereich (Nahrungsmittel, Kosmetik, Pharmaprodukte) [176]. Ferner zeigen Saccharosemonofettsäureester, deren selektive Herstellung bisher sehr aufwändig ist hervorragende Wascheigenschaften (Abbildung 3-1). Durch reduktive Aminierung reduzierender mono-Saccharide mit *n*-Alkylaminen bzw. Aminolyse von Fettsäurederivaten mit Glycaminen sind *N*-Fettalkylglycamine sowie *N*-Fettacylglycamide technisch zugänglich. Sie besitzen jedoch nur ein begrenztes Anwendungsprofil im Kosmetik- und Waschmittelbereich [176, 177].

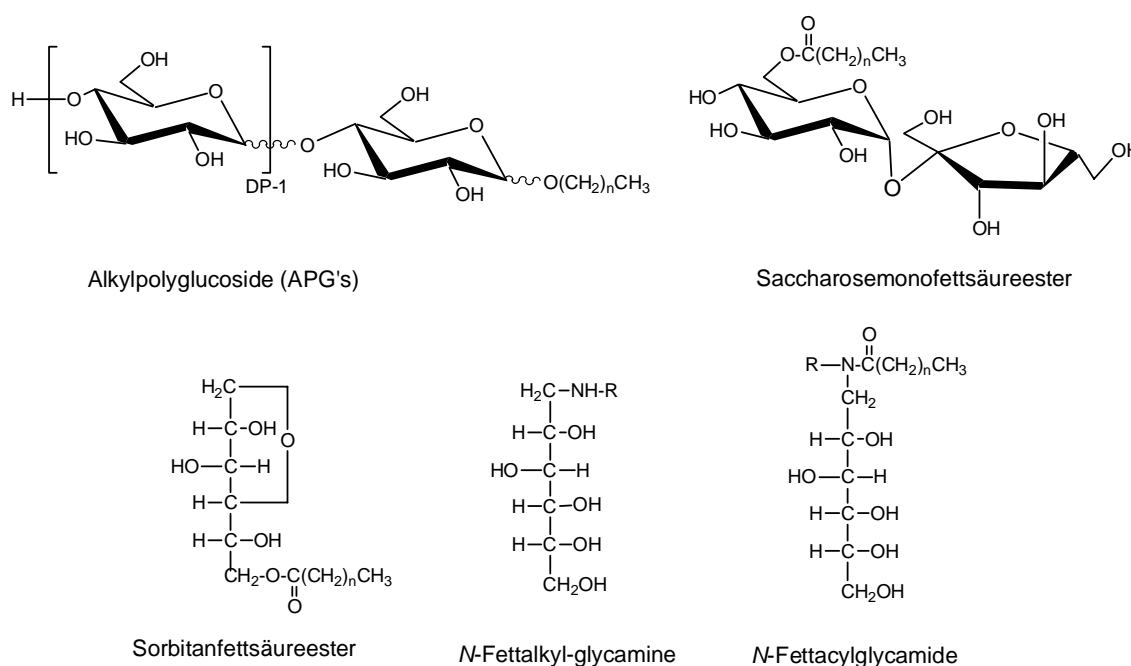


Abb. 3-1: Beispiele einiger technisch interessanter Kohlenhydrattenside.

Im Vergleich zu derartigen Tensiden auf Monosaccharidbasis führt die reduktive Aminierung von reduzierenden Disacchariden zu Produkten mit wesentlich verbesserter Wasserlöslichkeit und damit zu besseren Tenseideigenschaften [176]. Die höchsten Ausbeuten bei hohen Selektivitäten werden mit der Disaccharid-Ketose Isomaltulose (Palatinose®) erzielt. Mit der Disaccharid-Aldose Isomaltose kann durch die für die reduktive Aminierung günstigere Struktur eine noch höhere Ausbeute und Selektivität erzielt werden, aber die technische Herstellung dieses Disaccharids ist sehr kostenaufwändig [176]. Die weiteren technisch zugänglichen Disaccharide insbesondere Lactose, Maltose und Leucrose neigen unter

technischen Aminierungsbedingungen zu starker Nebenproduktbildung durch Spaltung der schwachen glycosidischen Bindung.

### 3.1.3.1. Charakterisierung von Kohlenhydrattensiden

Die Tenside werden durch ihre grenzflächenchemischen Eigenschaften, die wiederum durch konzentrationsabhängige Messungen von Oberflächenspannungen ermittelt werden, charakterisiert. Die Effektivität eines Tensids wird durch Ermittlung der „kritischen Micellenbildungskonzentration“ (c.m.c.) und der minimal erreichten Oberflächenspannung ( $\sigma_{min}$ ) beschrieben. Die Tensideffizienz wird durch die Tensidkonzentration  $c_{20}$ , die für die Erniedrigung der Oberflächenspannung um 20 mN/m beschrieben. Es wird gewöhnlich nach der Methode von Rosen ermittelt [175, 178]. Die grenzflächenchemischen Eigenschaften vieler *N-n*-Alkyl-Isomaltamine (aus Isomaltulose und  $C_8$  bis  $C_{18}$  *n*-Alkylaminen sowie der technisch interessanten Fettaminschnitt) sind in der Literatur beschrieben. In Tabelle 3-1 sind die charakteristischen Eigenschaften einiger wichtiger Kohlenhydrattenside dargestellt [85].

Tab. 3-1: c.m.c-,  $\sigma_{min}$  - und  $c_{20}$ -Werte einige bekannte Tenside bei 25 °C [85].

Tensid	c.m.c. / mg l <sup>-1</sup>	$c_{20}$ / mg l <sup>-1</sup>	c.m.c./ $c_{20}$	$\sigma_{min}$ / mN m <sup>-1</sup>
<i>N-n</i> -Oktylisomaltamin	105	28	3,8	27
<i>N-n</i> -Decylisomaltamin	61	14	4,3	27
<i>N-n</i> -Dodecylisomaltamin	38	6	6,3	25
<i>N-n</i> -Tetradecylisomaltamin	19	5,5	3,5	29
<i>N-n</i> -Hexadecylisomaltamin	16	3,3	4,8	28
<i>N-n</i> -Oktadecylisomaltamin	7	0,9	7,8	32
<i>N-n</i> -Cocosisomaltamin	8	2,2	3,6	25
Alkylpolyglucosid	24	4,4	5,5	27
Saccharosefettsäureester	17	2,9	5,8	25
<i>N</i> -Methylaurinsäureglucamid	35	6,1	5,7	24
Fettaminetoxylat	75	10,1	7,4	34

Im Allgemeinen ist bekannt, dass sowohl c.m.c. als auch  $\sigma_{min}$ -Werte homologer Tenside, beispielsweise von Fettalkylsulfonaten oder Fettalkoholethoxylaten, mit steigender Alkylkettenlänge kleiner werden. Von diesem Verhalten weichen die Kohlenhydrattenside wie *N-n*-Alkylamino-D-fructose-oxalaten und Fettsäureestern des D-Mannits ab [176, 179]. Dieses Verhalten ist der synergistischen Wechselwirkung der unterschiedlichen Tensidmolekülen in einer Tensidmischung, zuzuschreiben. Bei Herstellung von Kohlenhydrattensiden dieses Typs kommen solche synergistische Mischungen häufiger vor. Bei vergleichbarer Alkylkettenlänge sind zwischen den *N-n*-Alkylisomaltaminen und den anderen Kohlenhydrattensiden signifikante Unterschiede speziell bei der Tensideffektivität zu verzeichnen. Die Produkte auf Saccharidbasis weisen, wegen der günstigeren Lösungseigenschaften der hydrophilen Saccharid-Kopfgruppen, deutlich bessere grenzflächenchemischen Eigenschaften auf.

Im technischen Bereich werden selten „Reintenside“, sondern meist Gemische verschiedener amphiphiler Substanzen eingesetzt. Mischungen aus *N-n*-Alkyl-isomaltamin oder Alkylpolyglucoside mit dem technisch besonders wichtigen anionischen Tensid Natriumdodecylsulfat (SDS) sind in dieser Hinsicht interessant. In der Literatur wird für *N-n*-Dodecylisomaltamin/SDS-Mischungen bessere grenzflächenchemische Eigenschaften gegenüber APG/SDS-Mischungen berichtet [176].

Die Stärke derartiger Synergismen ist in binären Tensidmischungen von der Art der Zusammensetzung abhängig, wobei im Allgemeinen folgende Reihenfolge gilt:

Aniontensid/Kationtensid > Aniontensid/nichtionisches Tensid >

Kationtensid/ nichtionisches Tensid > nichtionisches Tensid/nichtionisches Tensid.

Nach deren stärkeren synergistischen Effekten sind die Tensidmischungen aus *N-n*-Dodecylisomaltamin/SDS den Aniontensid/Kationtensiden zu zuordnen. Die weiteren ökologisch relevanten Daten von Tensiden in Wasch- und Reinigungsmitteln sowie die Daten zur biologischen Abbaubarkeit sind in der Fachliteratur zu finden [63].

### 3.1.4. Umweltverhalten von Tensiden

Der biologische Abbau von Tensiden verläuft in der Regel unter Sauerstoff-Verzehr. Gelangen Tenside ohne vorherige Klärung in Flüsse und Seen, wird diesen Sauerstoff entzogen, was zu einer Beeinträchtigung aquatischer Lebensgemeinschaften führen kann. Wenn bestimmte Tensidtypen daher als wenig umweltfreundlich eingestuft werden müssen, kann doch durch Einsatz besonders umweltverträglicher Produkte viel dazu beigetragen werden, die Belastung für die Umwelt so gering wie möglich zu halten [32].

Die Mindestanforderungen an die biologische Abbaubarkeit von Tensiden werden durch das Waschmittelgesetz und seine nachfolgenden Rechtsvorschriften geregelt. Danach dürfen Wasch- und Reinigungsmittel nur solche Tenside enthalten, die unter festgelegten Bedingungen biologisch zu mindestens 90 % abbaubar sind. Dabei wird der Abbau bzw. die Zerstörung der funktionellen Gruppe eines Tensidmoleküls, z.B. Sulfonatrest, unter mikrobiellen Bedingungen gemessen. Unabhängig von diesem Primärabbau, erlaubt aber erst die Untersuchung des Endabbauverhaltens eine quantitative Aussage zur ökologischen Bewertung eines Tensids. Der Endabbau d.h. die mikrobielle Umsetzung in die Mineralisationsprodukte Kohlendioxid, Wasser und Sulfat unter gleichzeitigem Aufbau von Biomasse, wird im „Geschlossenen Flaschentest (GF-Test)“ untersucht. Dabei wird der „Biologische Sauerstoffbedarf“ (BSB) bestimmt. Der BSB ist die Menge an Sauerstoff, die von den Mikroorganismen benötigt wird, um die in der Probe enthaltenen organischen Substanzen bei 20 °C abzubauen. Zur Bestimmung des „Chemischen Sauerstoffbedarfs“ (CBS) der Probe wird diese mit Kaliumdichromat in saurerer Lösung in Gegenwart von Silbersulfat oxidiert. Ist nach 30 Tagen der Quotienten  $BSB_{30}/CSB > 60 \%$ , ist davon auszugehen, dass die Probe in der Umwelt schnell und vollständig abgebaut wird. Solche Tenside werden als „biologisch leicht abbaubar“ bezeichnet.

Obgleich die Tensidchemie auf eine lange und erfolgreiche Tradition zurückblicken kann, werden die Anforderungen der Zukunft ihre Weiterentwicklung notwendig machen. Hauptziel der Forschung in den kommenden Jahren werden neue, noch umweltverträglichere Produkte sein, wobei natürliche Fette, Öle sowie Kohlenhydrate als Rohstoffquellen weiterhin eine zentrale Rolle spielen werden.

## 3.2. Reduktive Aminierung

### 3.2.1. Allgemeines

Unter reduktiver Aminierung versteht man im Allgemeinen die Reaktion von Ammoniak oder eines Amins mit der Carbonylgruppe einer Verbindung und anschließender Reduktion zu einem neuen Amin als Produkt. Die Umsetzung von Aldehyden und Ketonen mit Ammoniak, primären oder sekundären Aminen in reduzierender Umgebung zu den primären, sekundären oder tertiären Aminen wird in der Literatur sehr unterschiedlich bezeichnet [37–46]. Zum einen wird zwischen reduktiver Aminierung (Umsetzung der Carbonylverbindung mit Ammoniak) und reduktiver Alkylierung (Umsetzung der Carbonylverbindung mit primären- bzw. sekundären Amin) unterschieden. Zum anderen wird diese Differenzierung nicht getroffen, d.h. es wird im Allgemeinen von reduktiver Aminierung, reduktiver Alkylierung oder aminierender Hydrierung gesprochen.

Die reduktive Aminierung besteht prinzipiell aus zwei Teilschritten. Es erfolgt als erstes die nucleophile Addition des Aminierungsmittels an die Carbonylkomponente mit anschließender Kondensation. Dabei entstehendes Carbinolamin wird in einem zweiten Schritt durch Hydrierung zum entsprechenden Amin reduziert. Im folgenden Abschnitt werden diese Teilschritte näher erläutert. Diese Betrachtungsweise wird anschließend speziell auf die reduktive Aminierung von Isomaltulose mit *n*-Dodecylamin übertragen.

#### 3.2.1.1. Nucleophile Addition und Kondensation

Organische Verbindungen mit Heteroatomen besitzen aufgrund ihrer unterschiedlichen Elektronegativität oft ein Dipolmoment. Aufgrund dieses Dipolmoments sind die Carbonylverbindungen in der Lage, mit weiteren Lewis- oder Brönsted-Basen eine nucleophile Addition einzugehen. Nach diesem Schema addiert sich an Ammoniak bzw. ein primäres oder sekundäres Amin die Carbonylgruppe, die zudem durch die Einwirkung einer Säure besser polarisiert wird. Somit ist die Addition (**Ia**) und (**Ib**) und die darauf folgende Kondensation (**II**) Säure katalysiert. Die Protonierung der OH-Funktion des Carbinolamins (**1**), des Additionsprodukts, überführt diese in eine gute Austrittsgruppe und beschleunigt die Entstehung vom Kondensationsprodukt (**2**), dem Carbenium-Immonium-Kation. Dieses Intermediat führt abhängig von dem Eduktamin zu unterschiedlichen Endprodukten. Je nach verwendeter Carbonylkomponente entstehen als Vorreaktionsprodukte Imine (**3a**) im Falle des Ammoniaks, Schiff'sche Basen (**3b**) im Falle primärer Amine oder Enamine bzw.

Aminale (**3c**) im Falle sekundärer Amine mit bzw. ohne  $\alpha$ -ständigem Wasserstoffatom. All diese Produkte sind instabil und lassen sich nicht isolieren [47]. Die Abbildung 3-2 gibt einen schematischen Mechanismus dieser Reaktion sowie der daraus entstehenden Endprodukte wieder.

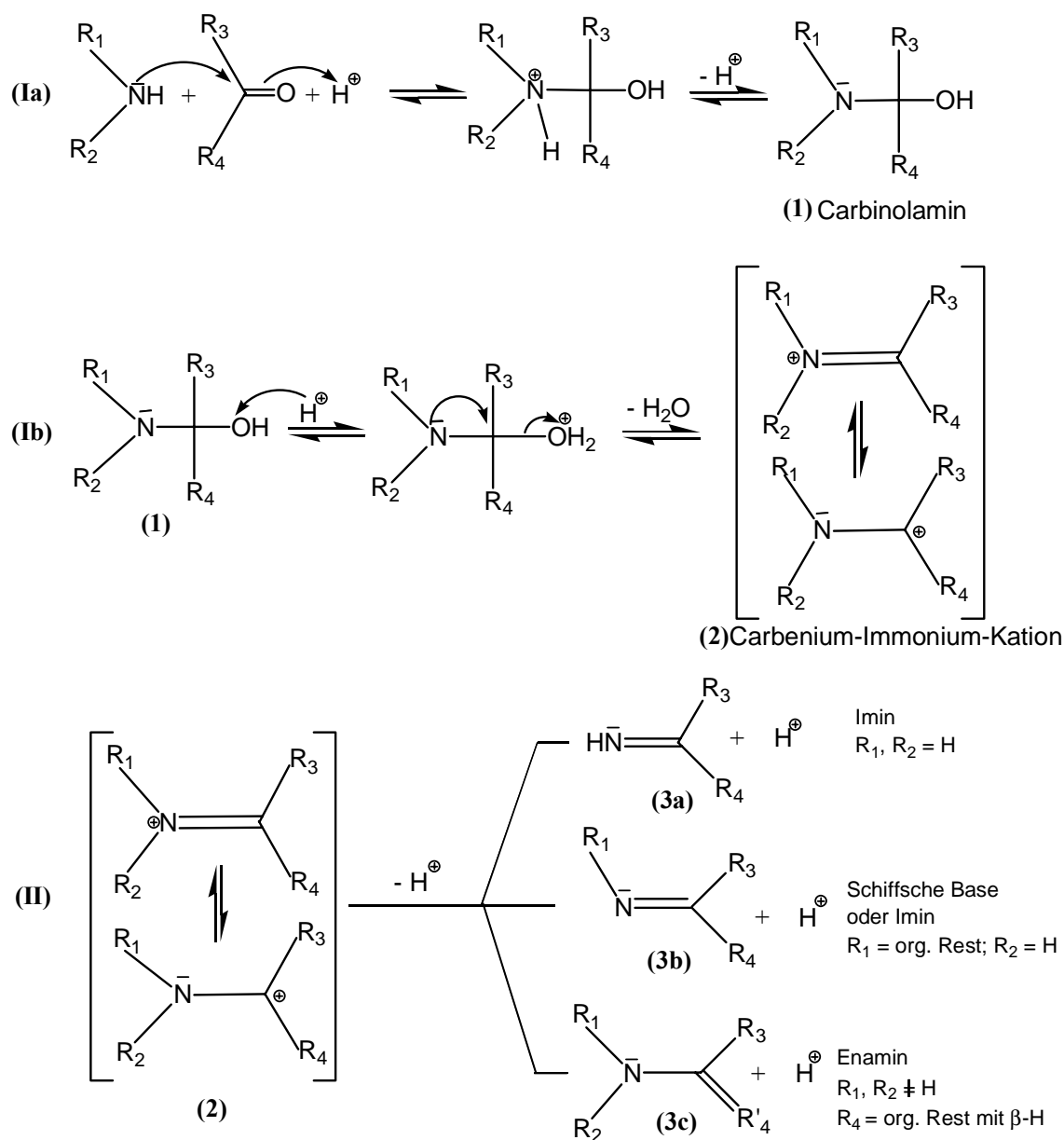


Abb.3-2: Nucleophile Addition und Kondensation von Amino- und Carbonylverbindung.

Der pH-Wert der Reaktion ist ein wichtiger Einflussfaktor dieser Vorreaktion; von ihm hängt die Bildungsgeschwindigkeit der Vorreaktionsprodukte ab. Welcher Schritt geschwindigkeitsbestimmend ist, ob die Addition (**Ia** und **Ib**) oder die sich anschließende Eliminierung (**II**), kann durch den pH-Wert festgelegt werden. Bei einem pH-Wert von 9 bis 11, der allein durch das eingesetzte Amin zustande kommt, ist die Dehydratisierung (**Ib**) der langsamste Schritt [49, 50, 51]. Durch Zugabe einer Säure kann die Dehydratisierung und



damit die Reaktion in Richtung Carbenium-Imonium-Kation beschleunigt werden. Jedoch bewirkt die Säure gleichzeitig mit dem Amin eine Salzbildung und drängt die Stärke der Nucleophile desamins zurück, der nucleophile Angriff auf die Carbonylfunktion bestimmt die Reaktionsgeschwindigkeit. Allgemein gilt, dass für die maximale Reaktionsgeschwindigkeit, die von den beiden Reaktionspartnern abhängt, einen optimalen pH-Bereich existiert. In der Regel erfolgt in dem pH-Bereich, der in der Nähe des pKs-Wertes desamins liegt, der Wechsel des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts. An diesem Punkt ist die Säurekonzentration für die Dehydratisierung und die Konzentration von freiem Amin für die nucleophile Addition ausreichend groß, so dass die Reaktionsgeschwindigkeit das Maximum erreicht [47, 49]. Es ist weiterhin denkbar, dass ein protoniertes Amin die Funktion der Säure übernimmt und gleichzeitig sowohl katalysierend als auch dehydratisierend wirken kann. Die nucleophile Stärke und Stereochemie desamins hängen mit der Alkylkettenlänge desamins zusammen [47, 49].

### 3.2.1.2. Katalytische Reduktion

Die anschließende Reduktion (III) zum Endprodukt kann auf zwei verschiedenen Wegen erfolgen [42, 52, 53]:

- Hydrierung der Doppelbindung der aus Carbenium-Imonium-Kation (**2**) entstehenden Vorreaktionsprodukte (**3a, 3b und 3c**),
- Hydrogenolyse des gebildeten Carbinolamins (**1**).

Abhängig von dem Vorreaktionsprodukt entstehen entweder gesättigte primäre, sekundäre oder tertiäre Amine. In Abbildung 3-3 sind diese beiden möglichen Reaktionswege schematisch dargestellt.

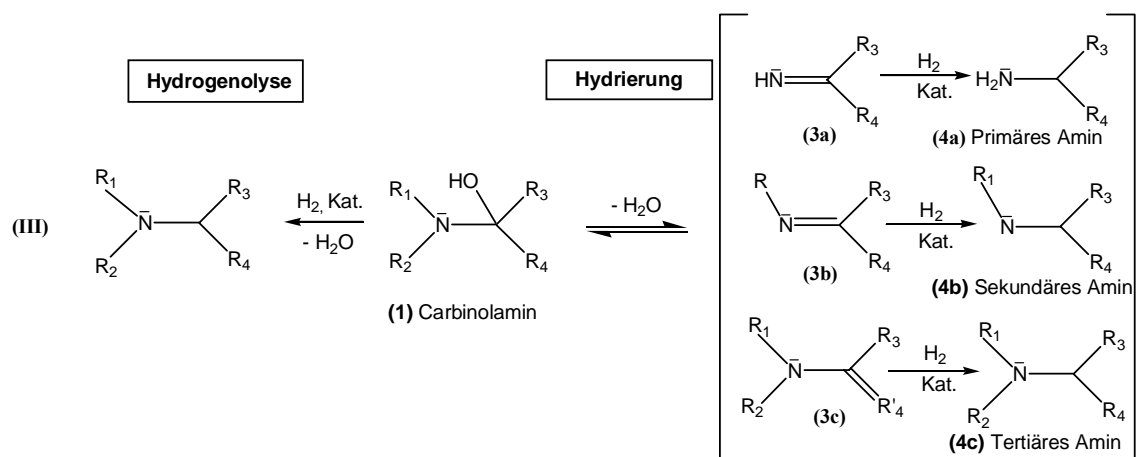


Abb. 3-3: Schematische Darstellung der Reduktionswege.

Die Reduktion zum aminierten Produkt über einen hydrogenolytischen Weg scheint aus zweierlei Gründen sehr unwahrscheinlich zu sein. Zum einen liegt es an den energiereichen Carbinolaminen, die sich durch Kondensationsreaktion rasch zu stabilisieren suchen. Zum anderen sind die Reaktionsbedingungen für die Hydrogenolyse der nicht aktivierten C-O-Bindung unzureichend [54]. Dagegen ist eine Temperatur um 60 °C und bei einem Druck bis zu 7 MPa oft ausreichend für die Reduktion von C=N-Bindungen [37, 38]. Eine Reaktion über den Hydrierweg wird jedoch in der Literatur häufiger postuliert [42, 53, 55].

Ein weiterer seltener diskutierter Mechanismus beschreibt die Addition und Kondensation nicht als einer Vorreaktion in homogener Lösung, sondern über einen Adsorptionsmechanismus auf der Katalysatoroberfläche [53].

Die anschließende Hydrierung der Doppelbindung kann auf unterschiedlichen Wegen erfolgen: Hydrierung mit Metallhydridkomplexen wie Lithiumaluminumhydrid oder Natriumcyanoborhydrid [56 - 60], naszierender Wasserstoff, z. B. aus einer HCl/Zn-Mischung oder Leukart-Wallach-Reaktion mit Ameisensäure [61, 62]. Die heterogen katalysierte Hydrierung mit Edelmetallkatalysatoren wie Pd, Pt, Rh, Ru sowie Raney-Nickel ist die meistverwendete Methode. Während die Edelmetall-Trägerkatalysatoren in den sauren Bereichen wirksam eingesetzt werden, verläuft die Hydrierung mit Raney-Nickel im neutralen bis alkalischen Bereich sowie bei hohen Temperaturen mit besseren Ergebnissen [13, 60, 158].

Homogen katalysierte reduktive Aminierungen von Carbonylverbindungen mit Ammoniak bzw. primären Aminen sind zwar bekannt, aber durch die Schwierigkeiten in der Reaktionsführung nicht weit verbreitet [34]. Zudem erschwert die löslichkeitvermittelnde Eigenschaft der entstehenden Tenside die Trennung des Katalysators, welcher nach Beendigung der Reaktion homogen in dem Reaktionsgemisch vorliegt.

### 3.2.2. Reduktive Aminierung von Kohlenhydraten

Die reduktive Aminierung reduzierender Kohlenhydrate ist eine seit langem bekannte Reaktion. Sie ist eine einfache Methode, reduzierende Zucker ohne Verwendung einer Schutzgruppe, in so genannte Aminopolyole zu überführen. Bereits 1935 ließen sich Flint und Salzberg die Herstellung von Glucaminen von Glucose und Ammoniak sowie diversen *N*-Alkylaminen bzw. Alkanolaminen schützen [35]. Lemieux beschrieb 1958 die Reaktion verschiedener Monosaccharide mit Aminen. Es gelang ihm als erster, auf diesem Weg aus einem Disaccharid (Maltose) und Hydrazinhydrat ein Aminopolyol zu synthetisieren [36].

An dieser Stelle seien einige Ausführungen über die in dieser Arbeit verwendeten Nomenklaturregeln, in Anlehnung an früheren Arbeiten [30, 48, 86], gemacht: *N*-*n*-Alkyl-monoaminomonodesoxyglycosylalditole sind als Aminierungsprimärprodukte von Dissachriden mit *N*-*n*-Alkylaminen zu erwarten. Die hier verwendeten Kurznamen orientieren sich an denen der reduzierten Saccharide gemäß Tabelle 3-2.

Tab. 3-2: Nomenklatur für Produkte der reduktiven Aminierung von reduzierenden Sacchariden mit *n*-Alkylaminen

Saccarid	Kurzname der red. Form	Name des aminierten Produkts	Position der Aminierung <sup>1</sup>
Glucose	Glucit	<i>N</i> - <i>n</i> -Alkyl- <b>glucaamin-1</b>	1
Isomaltulose	Isomalt(it)	<i>N</i> - <i>n</i> -Alkyl- <b>isomaltamin-2</b>	2
Isomaltose	Isomalt(it)	<i>N</i> - <i>n</i> -Alkyl- <b>isomaltamin-1</b>	1

<sup>1</sup>: Nummer des reduzierenden C-Atoms am entsprechenden Glycosylrest.

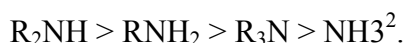
Im Folgenden werden in Anlehnung an vorangegangene Arbeiten die Additions- und Kondensationsschritte als Vorreaktion oder Osylaminreaktion und daraus sich ergebende Produkte als Vorreaktionsprodukte oder „Osylamine“ bezeichnet [30, 48].

Die reduzierenden Zucker als Carbonylkomponenten finden bei der reduktiven Aminierung nicht oft Verwendung, weil die sehr komplexen Neben- und Maillard-Reaktionen des Kohlenhydrats eine selektive Reaktionsführung oft erschweren [27]. Ein erstes Patent zur heterogen katalysierten reduktiven Aminierung von Monosacchariden mit Ammoniak, primären und sekundären Aminen erschien im Jahr 1935 [36]. Gewöhnlich wurden darin bis 15 bar Wasserstoffdruck und Temperaturen zwischen 80 und 125 °C für die reduktive Aminierung von Monosacchariden empfohlen. Die Reaktion dauert mit Ni/SiO<sub>2</sub>- oder Ni/C-Katalysator je nach Reaktionspartnern zwischen 10 und 120 Minuten. Als Folge dieser Synthese erschien eine Reihe weiterer Synthesemethoden mit Glucose, Galactose sowie Fructose als Carbonylkomponente mit verschiedenen Stickstoffverbindungen [70 -76]. Bei allen diesen Reaktionen wurde die Reduktion der Zwischenprodukte, der Osylamine, ausschließlich heterogen katalysiert durchgeführt. Neben Raney-Nickel- und geträgerten Nickel-Katalysatoren kommen gelegentlich Pt/C, Platinoxid sowie Pd-Katalysatoren zum Einsatz. Mit der Verwendung von Hydrazin als Aminkomponente erlangte man zum ersten Mal hohe Selektivitäten bzw. Ausbeuten am gewünschten Produkt [35, 158].

Erst mit dem Einsatz von langkettigen Alkylaminen (C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>) bei der reduktiven Aminierung von Kohlenhydraten wurden für die Tensidchemie interessante Produkte hergestellt. Durch reduktive Aminierung von D-Glucose über Nickel-Kontakt gewonnene Glucitylamine wurden weiter mit Fettsäuren in *N*-Methylglucamide umgesetzt. Dieses biologisch abbaubare Produkt wird großtechnisch für den Einsatz in der Waschmittelindustrie hergestellt [158]. Die Verwendung von Disacchariden als Carbonylkomponenten anstelle von Monosacchariden erweiterte den Anwendungsbereich dieser amphiphilen Verbindungen enorm.

In der präparativen organischen Chemie wird die reduktive Aminierung, um eine hohe Ausbeute mit wenigen Nebenprodukten zu erzielen, meistens in zwei Stufen durchgeführt. Der erste Teil der Reaktion erfolgt bei niedrigen Temperaturen zum Beispiel 10 °C bei Isomaltulose und Ammoniak oder Hydrazinhydrat. Das resultierende Vorreaktionsprodukt wird in einem zweiten Schritt weiter zum Endprodukt hydriert. Nach reaktionsmechanistischen Überlegungen kann durch eine zweistufige Reaktionsführung die unter relativ milderen Bedingungen ablaufende Direkthydrierung der Carbonylverbindung zu dem entsprechenden Alkohol unterdrückt werden.

Im Fall eines primärenamins kann es durch mehrfache Alkylierung des neu gebildeten Amins zu einer Reihe von unerwünschten Nebenprodukten kommen. Um dies zu verhindern, wird das Amin meistens im Überschuss (bis zu siebenfach) eingesetzt [30]. Dagegen reicht bei den sekundären Aminen ein molares Eduktverhältnis zwischen Carbonylverbindung und Amin von *eins* theoretisch aus. Eine zweifache Alkylierung wird durch die Basizität bzw. die Molekularstruktur des eingesetzten Amins erschwert. Die Basizitätsreihe der Aminverbindungen in protischen Lösungen lautet:



In der Regel verläuft der erste Teil der Reaktion unter sehr milden Bedingungen wesentlich schneller, meistens nur einige Minuten, dagegen kann der zweite Teil der Reaktion (**Ia**, **Ib** und **II**) abhängig von der Aktivität des eingesetzten Katalysators mehrere Stunden dauern [47, 64, 65]. Die Reduktion (**III**) wird üblicherweise in einem Hochdruck-Autoklaven bei Temperaturen zwischen 50 und 90 °C sowie bei 10 bis 15 MPa Wasserstoffdruck und mit einem Raney-Nickel- oder Edelmetall-Katalysator durchgeführt.

Die reduktive Aminierung der Disaccharidketose Isomaltulose mit Hydrazinhydrat oder Ammoniak liefert in sehr hohen Ausbeuten die beiden entsprechenden Stereoisomeren 2-Amino-2-desoxy-glucosylalditole (Sorbit- und Mannit-Epimer), die im Folgenden als Isomaltamin-2 oder Aminopalatin bezeichnet werden. In Abbildung 3-4 ist ein einfaches Schema dieser Reaktion dargestellt.

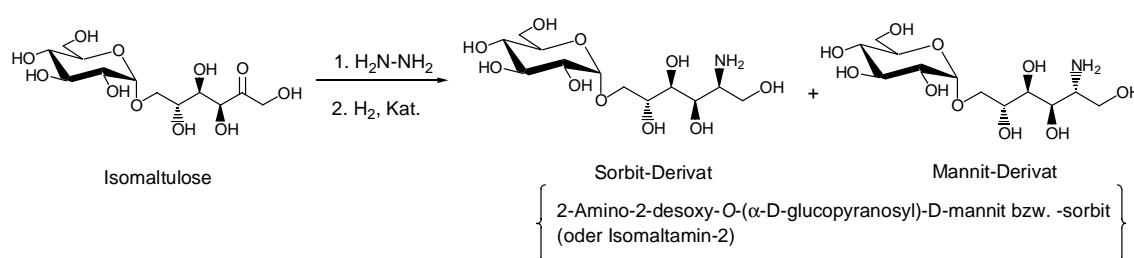


Abb. 3-4: Reduktive Aminierung von Isomaltulose mit Hydrazin.

Eine zweite Alkylierung des gebildeten Amins ist aufgrund der sterischen Hindernisse am Reaktionszentrum des voluminösen Kohlenhydratmoleküls als unwahrscheinlich anzusehen. Die hohe Ausbeute an 2-Amino-2-desoxy-glucosylalditolen (> 92 %), die durch eine einfache Aminierung von Isomaltulose und Hydrazinhydrat erzielt wurde [48], ermutigte zur

<sup>2</sup>: niedrige Basizität vom tert-Amin  $R_3N$  ist begründet durch die Solvationseffekte des voluminösen Moleküls (Basizität in der Gasphase oder in aprotischer Lösung:  $R_3N > R_2NH > RNH_2$ ).

Erweiterung der Reaktion auf weitere, für die Tensidchemie interessanten N-n-Alkylaminopolyolen. Die Umsetzung mit n-Butylamin lieferte eine Ausbeute von mehr als 80 % an N-n-Butylaminopolyolen [77]. Die Zusammensetzung des Produktgemischs konnte erst mittels Kernresonanzspektroskopie (NMR) geklärt werden. Hauptprodukt dieser Reaktion war nicht das in Analogie zur Reaktion mit Hydrazin bzw. Ammoniak zu erwartenden 2-N-n-Butylamino-desoxy-glucosylalditol, sondern in überraschend hohem Maße die entsprechenden 1-N-n-Butylamino-desoxy-glucosylalditole (s. Abbildung 3-5) [77].

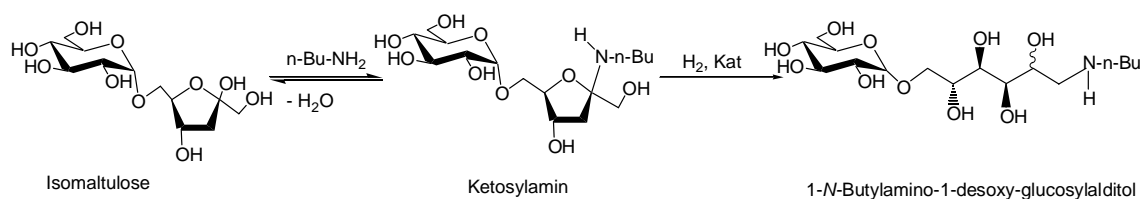
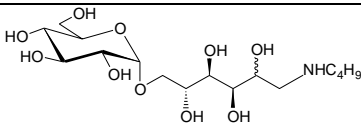
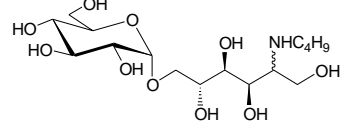
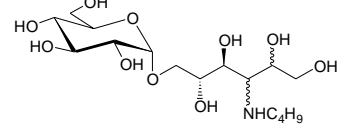
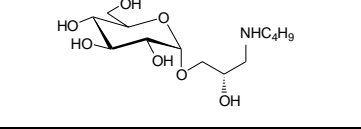
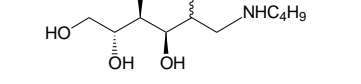


Abb. 3-5: Reduktive Aminierung von Isomaltulose mit *n*-Butylamin.

Diese „inverse Regioselektivität“ bei *n*-Butylamin ist nicht, wie zunächst vermutet, auf eine vorgelagerte Ketose-Aldose-Umlagerung nach Lobry De Bruyn-Alberda van Eckenstein (LBAE) zurückzuführen [30, 78]. Die Autoren fanden weder das Osylaminprodukt aus Isomaltulose noch das Heyns-Umlagerungsprodukt des Osylamins im Kondensationsprodukt. Sie interpretierten die NMR-spektroskopischen Daten auf quantitative Mengen an Intermediat Isomaltosylamin-2 statt an Isomaltosylamin-1. Dies bedeutet, dass die Umlagerung der gebildeten Intermediate von Isomaltosylamin-2 zu Isomaltosylamin-1 nicht durch eine LBAE-Umlagerung des reduzierenden Zuckers im Vorfeld der Reduktion stattfindet sondern erst bei dem zweiten Teil der Reaktion [79].

Dass das verwendete Lösungsmittel die Produktselektivität bei der reduktiven Aminierung von Isomaltulose mit *n*-Butylamin stark beeinflusst, wurde von Cartarius und Krause nachwiesen (s. Tabelle 3-3) [30, 78].

Tab.: 3-3: Produktzusammensetzung bei reduktiver Aminierung von Isomaltulose mit *n*-Butyl-amin in Abhängigkeit vom Lösungsmittel [30, 78].

Aminierungsprodukt	Lösungsmittel / Ausbeute /%			
	Wasser <sup>1</sup>	2-Propanol /Wasser <sup>2</sup>	Methanol /Wasser <sup>1</sup>	DMF <sup>2</sup>
	56	62	35	n.n.
	21	n.n.	32	n.n.
	5	27	9	n.n.
	n.n.	n.n.	n.n.	83
	5	0	2	n.n.

<sup>1</sup>: Osylaminreaktion: 17 h, 10 °C, Kohlenhydrat/Amin=1/7,4 (mol/mol)

<sup>2</sup>: Osylaminreaktion: 1 h, 10 °C, Kohlenhydrat/Amin=1/3 (mol/mol)

n.n.: nicht nachgewiesen.

Im Lösungsmittelgemisch Methanol/Wasser werden bevorzugt die drei Isomeren *N-n*-Butylisomaltamin-1, -2 und -3 gebildet. Bei der Verwendung von 2-Propanol/Wasser als Lösungsmittel erhält man *N-n*-Butylisomaltamin-1 als Hauptprodukt und *N-n*-Butylisomaltamin-3 als Nebenprodukt und überraschenderweise kein *N-n*-Butylisomaltamin-2. Im Fall DMF als Lösungsmittel erhält man das aminierte C<sub>9</sub>-Fragment 1-*N-n*-Butylamino-1-desoxy-(α-D-Glucopyranosyl)-glycerin als Haupt-produkt (analog dem DGPA beim Einsatz von *n*-Dodecylamin) und nicht eines der *N-n*-Butylisomaltamine, wie man erwarten würde.

Je verzweigter oder länger der Alkylrest bzw. die -reste von Edukten, desto komplexer fällt das Produktspektrum aus. Somit fällt die Selektivität bzw. die Ausbeute an dem erwünschten Produkt niedriger aus. Die Aminierung mit Aminen kürzerer Alkylkettenlänge erfolgt hauptsächlich an der C<sub>2</sub>-Stelle des Kohlenhydratgerüsts und man erhält dementsprechend ein *N-n*-Alkylisomaltamin-2.

Weiterhin scheinen unter Carbonylverbindungen die Aldosen bei der reduktiven Aminierung sterisch weniger gehindert zu sein als die Ketosen. Dies zeigt sich am Beispiel der Reaktion von Ketoaldehyden mit primären Aminen, die ausschließlich zu Aminoketonen führt statt zu einer Mischung aus Ketose- und Aldosederivaten [37].

Die reduktive Aminierung unterschiedlicher aliphatischer Ketone zeigt jedenfalls abhängig von der Größe und Form der Alkylreste einen sterischen Einfluss auf die Reaktion (Abbildung 3-6). Diese Effekte haben nicht nur beim Additionsschritt Einfluss, sondern vielmehr auch beim heterogen katalysierten Reduktionsschritt. Sie beeinflussen durch ihre räumliche Anordnung die Hydriergeschwindigkeit und damit oftmals auch die Ausbeute.

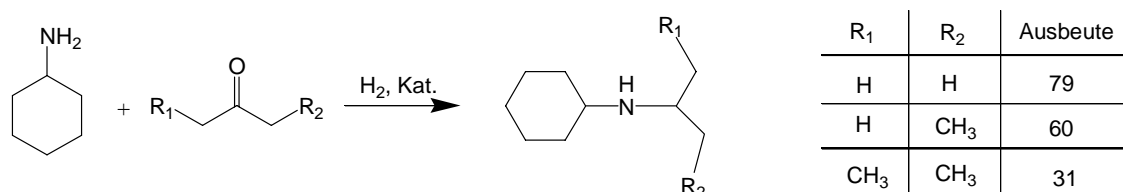


Abb. 3-6: Sterische Effekte bei reduktiver Aminierung belegt mit unterschiedlichen Ketonen.

Die Ausbeute an einem gewünschten Produkt lässt sich verbessern, indem man das Verhältnis der Hydriergeschwindigkeit zur Nebenreaktionsgeschwindigkeit erhöht. Weil nicht alle Nebenreaktionen katalytischer Natur sind (z.B. Aldolreaktion und Polymerisation), bietet sich an, durch Optimieren der Reaktionsbedingungen für die katalytische Reaktion (z.B. Erhöhung der Katalysatormengen) nur die Hydrierreaktion zu beschleunigen. Bei vielen reduktiven Aminierungen wird deshalb ein sehr großes Katalysator-Substrat-Verhältnis gewählt.

Für die reduktive Aminierung von Isomaltulose mit langkettigen Primäraminen wird in der Literatur eine Methode, in der die Vorreaktion für die Produktzusammensetzung entscheidend ist, vorgeschlagen [80]. Nach dieser Methode wird in der Vorreaktion zu einer Isomaltuloselösung bei 10 °C das *n*-Dodecylamin in 2-Propanol/H<sub>2</sub>O langsam zugetropft und 30 Minuten gerührt. Dann wird diese Mischung in einem Hochdruckautoklaven bei 50 °C und 15 MPa Wasserstoffdruck und in Anwesenheit eines Katalysators (Raney-Nickel) 24 Stunden hydriert [80].



Bei der reduktiven Aminierung von Isomaltulose mit *n*-Dodecylamin schließen Cartarius und Krause jedoch die Notwendigkeit einer Vorreaktion aus [67, 78]. Sie weisen nachdrücklich aus, dass bei der Umsetzung von Isomaltulose und *n*-Dodecylamin als Hauptprodukt das 1-*N*-Dodecylisomaltamin (Mannit- und Sorbit-Epimere) statt 2-*N*-Dodecylisomaltamin mit größerer Selektivität entsteht. Neben dem Isomerengemisch des Hauptprodukts entstehen zahlreiche aminierte Produkte, die zum größten Teil nachgewiesen worden sind. Die Spaltprodukte des eingesetzten Zuckers, die unter den gewählten Reaktionsbedingungen entstehen, sind hauptsächlich für diese Nebenprodukte verantwortlich.

Die Struktur von Isomaltulose bei der Reaktion ist nicht notwendigerweise die offenkettige Carbonylform, vielmehr existiert ein Gleichgewicht zwischen dieser und zwei zyklischen Halbacetalformen. Abbildung 3-7 stellt die drei Tautomeren der Isomaltulose dar.

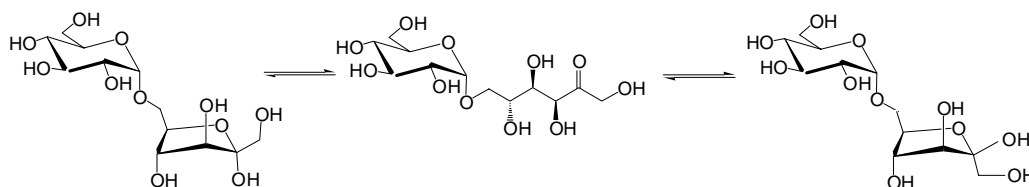
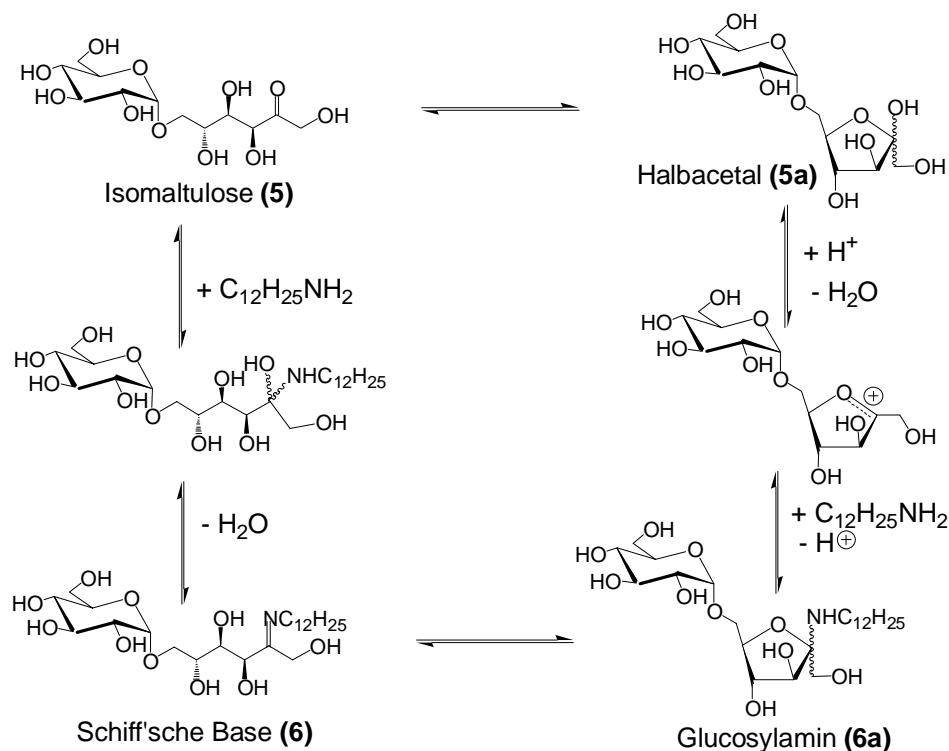


Abb. 3-7: Drei Tautomere der Isomaltulose im Gleichgewicht.

Welches Tautomer der Isomaltulose mit dem Amin die nucleophile Addition eingeht, ob es die offenkettige Carbonylform oder die zyklische Halbacetalform ist, ist nicht genau belegt. Jedoch wurden die beiden Möglichkeiten in den früheren Arbeiten in Betracht gezogen [81-83]. Sowohl die gebildete Schiff'sche Base als auch das Glycosylamin sind sehr instabil und konnten bisher nicht isoliert werden, da sie im wässrigen Medium, abhängig vom pH-Wert der Lösung, sehr leicht zu ihren Ausgangsprodukten zurück hydrolysieren.

In der Abbildung 3-8 werden die beiden „denkbaren“ Reaktionswege, abhängig von ihren möglichen Strukturen, gegenüber gestellt. Die aus der Vorreaktion gebildete Schiff'sche Base (**6**) befindet sich ebenfalls im Gleichgewicht mit ihrer zyklischen Form, dem Glycosylamin (**6a**), ähnlich wie die Isomaltulose (**5**) mit ihrer Halbketalform (**5a**).

Abb.3-8: Osyaminreaktion von Isomaltulose und *n*-Dodecylamin.

Demzufolge ist auch nicht festzustellen, welches Vorreaktionsprodukt (Schiff'sche Base oder Glycosylamin) im Folgeschritt durch Hydrierung in das Produktamin umgesetzt wird. Die Studien über die Hydriergeschwindigkeit in Zusammenhang mit der Ringöffnungsgeschwindigkeit lassen vermuten, dass nur die offenkettige Carbonylform (**6**) an der Hydrierung beteiligt sein muss [58].

Nach Heyns und Stumme soll unmittelbar vor der Reaktion eine Ringöffnung stattfinden. Die Ringöffnung erfolgt allgemein durch Protonenkatalyse über eine Oxoniumstruktur. Dass die beiden zyklischen Halbacetalen nur unter Säurekatalyse mit einem Amin reagieren würden, lässt vermuten, dass bei  $\text{pH} > 9$  die offenkettige Form bevorzugt mit Amin reagieren wird. Danach reagiert das nicht durch Halbacetalbildungen behinderte offenkettige Ketol mit Amin zu einem Ketimin und anschließend zum Aminoketon [82]. Diese Reaktion wird außer durch die Struktur des Zuckers auch durch die Art des Amins beeinflusst. Im Allgemeinen sind die Glycosylamine im alkalischen Medium stabiler als im Säuren [84]. Die Aufklärung des genauen Reaktionsmechanismus wird durch fehlende Analysen der Intermediate erschwert. Im Folgenden wird aus Gründen der Übersichtlichkeit nur noch die offenkettige Form der Isomaltulose bzw. ihrer Reaktionsprodukte betrachtet.

Aus dem Vorreaktionsprodukt Osylamin sollen durch katalytische Hydrierung theoretisch das Epimerengemisch aus 2-*N-n*-Dodecylamino-2-desoxy-6-*O*-( $\alpha$ -D-Glucopyranosyl)-D-sorbit (**7a**) und 2-*N-n*-Dodecylamino-2-desoxy-6-*O*-( $\alpha$ -D-Glucopyranosyl)-D-mannit (**7b**) entstehen. Eine schematische Darstellung dieser Reaktion ist in Abbildung 3-9 zu finden.

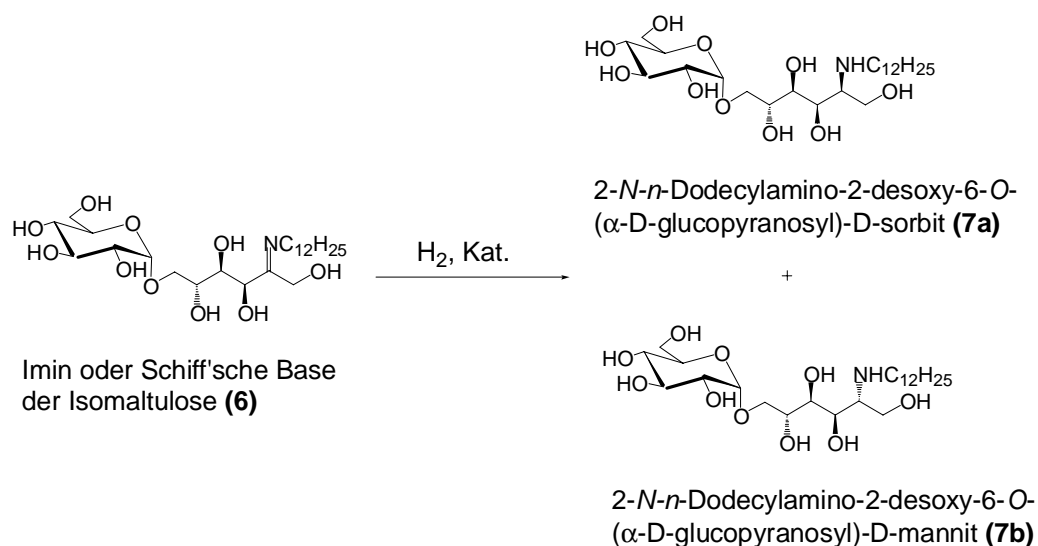


Abb. 3-9: Hydrierung von Osylaminreaktionsprodukte zu Isomaltamin-2: 2-*N-n*-Dodecylamino 2-desoxy-6-*O*-( $\alpha$ -D-Glucopyranosyl)-D-sorbit und –mannit.

### 3.2.3. Neben- und Folgereaktionen der reduktiven Aminierung

Unter den Reaktionsbedingungen der reduktiven Aminierung von Isomaltulose mit *n*-Dodecylamin laufen eine große Zahl weiterer Neben- und Folgereaktionen ab. Die Direkthydrierung von reduzierenden Zuckern führt zu Zuckeralkoholen. Die Zuckerspaltprodukte, die im alkalischen Medium für Zucker typisch sind, führen mit Aminen zu einem komplexen Produktgemisch. Trotz der synergistischen Wirkung der sekundären aminierten Produkte mit dem Hauptprodukt sind sie bezüglich der Selektivität nicht erwünscht. Außerdem erschwert eine große Anzahl der Produkte erheblich die Produktaufarbeitung.

### 3.2.3.1. Reaktionen über Endiolat-Intermediate

Die anomeren Hydroxylgruppen können in alkalischen Lösungen deprotoniert werden und bilden folglich die zyklischen Anionen. Sie stehen in einer schnellen Reaktion mit pseudozyklischen Carbonylstrukturen im Gleichgewicht (Abbildung 3-10). Die Anionen stehen ihrerseits mit dem über eine intramolekulare Protonwanderung gebildeten Endiolat-Anion im Gleichgewicht. Diese Endiolate sind lediglich Zwischenprodukte, die auf unterschiedlichen Wegen weiter reagieren können [47, 64, 87-92].

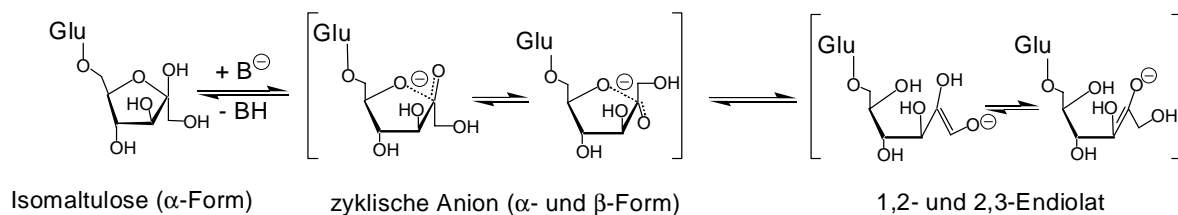


Abb.3-10: Ionisierung und Endiolatbildung von Isomaltulose unter alkalischen Bedingungen.

Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei all diesen Reaktionen ist die Bildung des Endiolats. Die Summe der Geschwindigkeitskonstanten der folgenden Folgereaktionen ist um vier Zehnerpotenzen größer als die Bildung des Endiolats [89]:

1. Umlagerung nach Lobry de Bruyn-Alberda van Eckenstein
2. Retro-Aldol-Spaltung
3. β-Eliminierung.

Die Umlagerung nach Lobry de Bruyn-Alberda van Eckenstein erfolgt kinetisch kontrolliert reversibel unter allgemeiner Base-Katalyse. Die Retro-Aldol-Reaktion und β-Eliminierung verlaufen irreversibel unter alkalischen Bedingungen (pH 11) und führen zur Fragmentierung des Zuckermoleküls, sie werden deshalb als alkalischer Zuckerabbau bezeichnet.

#### 3.2.3.1.1. Lobry de Bruyn-Alberda van Eckenstein (LBAE) Umlagerung

Die Isomerisierung und Epimerisierung der Monosaccharide Glucose, Mannose und Fructose über ein gemeinsames Endiolat-Anion ist ein klassisches Beispiel der LBAE-Umlagerung. Entsprechend LBAE kann aus Isomaltulose ein Gemisch verschiedener Zucker entstehen

(Abbildung 3-11). Je nach Reaktionsbedingung variiert die Zusammensetzung der Edukt- und der Isomerenanteile in einer Lösung.

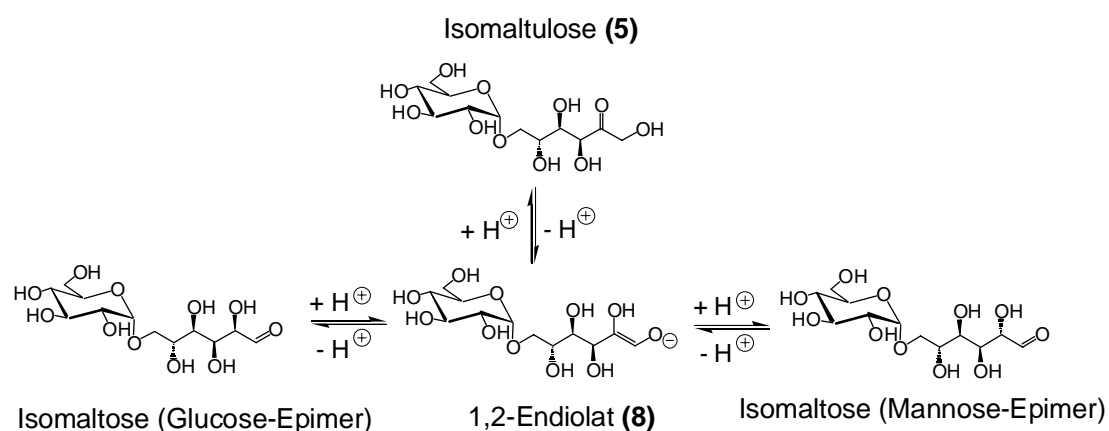


Abb. 3-11: Lobry de Bruyn-Alberda van Eckenstein Umlagerung von Isomaltulose.

Bei der Umsetzung von Isomaltulose mit höheren *N*-Alkylaminen erhält man das *N-n*-Alkylisomaltamin-1 als Hauptprodukt neben einem beträchtlichen Anteil an *N-n*-Alkylisomaltamin-2. Zur Frage, ob eine Isomerisierung der gebildeten Osylamine (vom Alkylosylamin-2 zum Alkylosylamin-1) auf der Katalysatoroberfläche oder eine vorgelagerte LBAE-Umlagerung für die befundene Produktzusammensetzung verantwortlich ist, gibt es unterschiedliche Meinungen [78, 93]. Durch Verhindern dieser Epimerisierung der Isomaltulose können viele Nebenprodukte in der reduktiven Aminierung unterdrückt werden, jedoch mit zurückgehender Reaktionsgeschwindigkeit.

### 3.2.3.1.2. Retro-Aldol-Spaltung

Die Retro-Aldol-Spaltung ist die Umkehr der bekannten Aldol-Addition. Es ist eine für Zucker in alkalischem Medium typisch ablaufende Reaktion. Dabei wird eine C-C Bindung der Kohlenstoffkette des Zuckers gespalten und es entstehen kleinere Moleküle mit –OH-Gruppen und/oder Carbonylsauerstoff. Im Fall von Isomaltulose entstehen 3-*O*-( $\alpha$ -D-Glucopyranosyl)-D-glyceraldehyd (9), Glycerinaldehyd und/oder Dihydroxyaceton sowie deren Endiol (s. Abbildung 3-12).

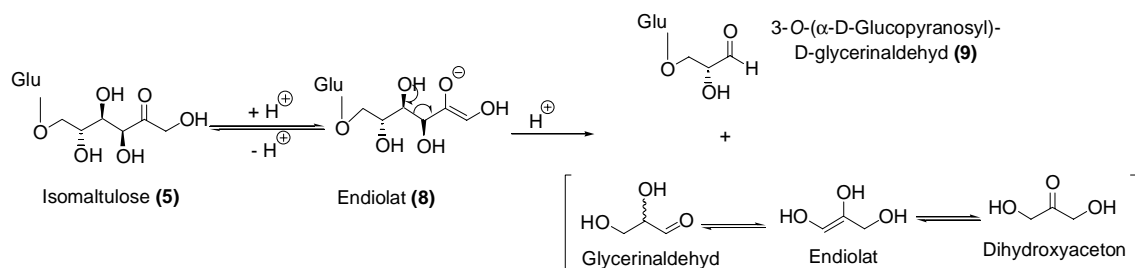


Abb. 3-12: Retro-Aldol-Spaltung von Isomaltulose.

Die durch die Retro-Aldol-Spaltung entstehenden Spaltprodukte reagieren bei den Reaktionsbedingungen der reduktiven Aminierung weiter zu entsprechendem Amin und Hydrierprodukten. Das aminierte C<sub>9</sub>-Fragment, (1-*N-n*-Dodecylamino-1-desoxy-3-*O*-( $\alpha$ -D-glucopyranosyl)-D-glycerin (**10**) (genannt DGPA) ist das Sekundärprodukt mit größter Ausbeute bei der reduktiven Aminierung von Isomaltulose mit *n*-Dodecylamin. Es ist davon auszugehen, dass aus dem C<sub>9</sub>-Fragment (**9**) auch das entsprechende Hydrierprodukt 3-*O*-( $\alpha$ -D-Glucopyranosyl)-D-glycerin entsteht. Abbildung 3-13 zeigt diese Reaktion und die jeweiligen Produkte. Obwohl das C<sub>9</sub>-Amin nicht präparativ zugänglich ist, konnten mittels GC/MS daneben die C<sub>3</sub>-Amine (**11a**) und (**11b**) nachgewiesen werden.

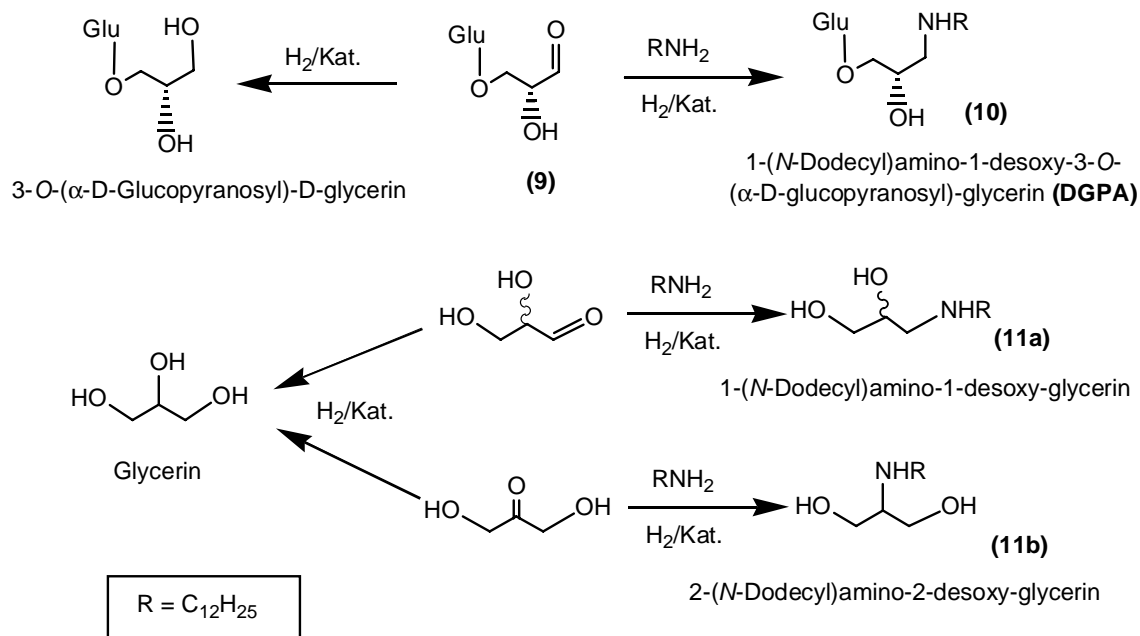


Abb. 3-13: Folgereaktionen der Retro-Aldol-Spaltprodukte von Isomaltulose mit Dodecylamin.

Das C<sub>9</sub>-Fragment 3-*O*-( $\alpha$ -D-Glucopyranosyl)-D-glycerinaldehyd (**9**) kann seinerseits ein weiteres Endiolat bilden und in weitere Spalt- und Folgeprodukte übergehen (Abbildung 3-14). Aus dem Glucosefragment entsteht Sorbit durch Direkthydrierung und *N*-*n*-Dodecyl-Glucamin (**12**) (genannt DGA) über die Aminierung mit *n*-Dodecylamin.

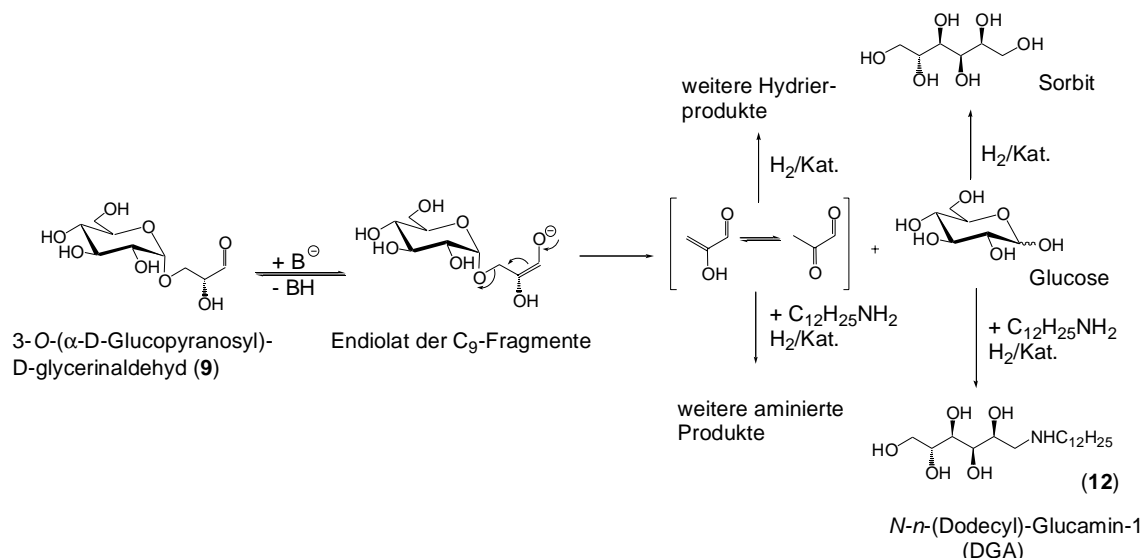


Abb. 3-14: Folgereaktionen der Retro-Aldol-Spaltprodukte von (1-*N*-*n*-Dodecylamino-1-desoxy-3-*O*-( $\alpha$ -D-glucopyranosyl)-D-glycerinaldehyd (DGPA).

### 3.2.3.1.3. $\beta$ -Eliminierung

Unter  $\beta$ -Eliminierung wird die Bildung einer Doppelbindung durch Eliminierung zweier Atome (eines davon ist ein H-Atom) benachbarter Kohlenstoffatome verstanden. Durch  $\beta$ -Eliminierung eines Hydroxidansions des Endiolat-Intermediats bildet sich ein Enol-Aldehyd. Dieser Aldehyd lagert sich unter alkalischen Bedingungen durch Keto-Enol-Tautomerie in die entsprechende  $\alpha$ -Dicarbonylverbindung um. Eine intermolekulare Disproportionierung dieser Verbindung nach Cannizzaro führt zu den entsprechenden Endprodukten. Der Mechanismus der  $\beta$ -Eliminierung bei Isomaltulose ist in Abbildung 3-15 dargestellt. Die hier entstehende Dicarbonylverbindung ist instabil und reagiert unter basischen Bedingungen weiter zu anderen Spaltprodukten.

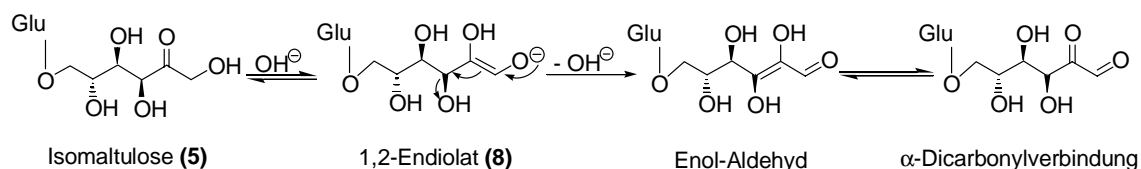


Abb. 3-15: Mechanismus und Produkte der  $\beta$ -Eliminierung von Isomaltulose.

Der hier vorgestellte alkalische Zuckerabbau ist viel komplexer als bisher angenommen. Die Doppelbindung des Endiolats kann die gesamte Kohlenstoffkette durchwandern und daraus eine Vielzahl weiterer Zucker, Dicarbonylverbindungen, Spaltprodukte und Säuren entstehen. Außerdem kann eine alternative Retro-Aldol-Spaltung des Enolamins zu den gleichen Produkten führen, die aus Endiolat entstehen wurden.

Die Isomerisierung nach LBAE, die Fragmentierung durch Retro-Aldol-Spaltung und die  $\beta$ -Eliminierung nehmen mit steigender Basizität des Aminierungsmittels bei der reduktiven Aminierung von Isomaltulose zu [78].

### 3.2.3.2. Bildung sekundärer und tertiärer Amine

Reduktive Aminierung mit Ammoniak führt im Allgemeinen dann zu den primären Aminen, wenn das Aminierungsmittel im Überschuss eingesetzt wird. Ein Aminüberschuss verhindert die Bildung sekundärer und tertiärer Amine. Reduktive Aminierungen, in denen die gebildeten Aminverbindungen mit dem Eduktamin in Konkurrenz treten, können eventuell zu einer mehrfachen Alkylierung der gebildeten Aminverbindungen führen. In solchen Fällen können neben primären Aminen sekundäre und tertiäre Amine als Nebenprodukte auftreten. In der Literatur wird von einem Bedarf des 18-fachen Aminüberschusses bei der reduktiven Aminierung von Isomaltulose mit Ammoniak für die Selektivität der primären Amine berichtet [48]; bei der Aminierung von Isomaltulose mit *n*-Butylamin wurde die Bildung eines tertiären Amins (Tetramer) sogar mit einem sechsfachen Aminüberschuss beobachtet [86]. Dagegen wurde bei der reduktiven Aminierung mit zweifach überschüssigem *n*-Dodecylamin und Isomaltulose bisher keine mehrfache Alkylierung nachgewiesen [78].



### 3.2.3.2.1. Umlagerungen nach Heyns und Amadori

Unter den Umlagerungen nach Heyns [82, 84, 94, 95] und Amadori [72, 84, 96, 97] versteht man die Bildung von Amino-Aldosen (Heyns) bzw. -Ketosen (Amadori) aus Aldo- bzw. Ketosylaminen. Diese Umlagerungen sind typische Reaktionen der bei der reduktiver Aminierung entstehenden Intermediate-Osylamine. Die beiden Reaktionen sind in Abbildung 3-16 vergleichend dargestellt.

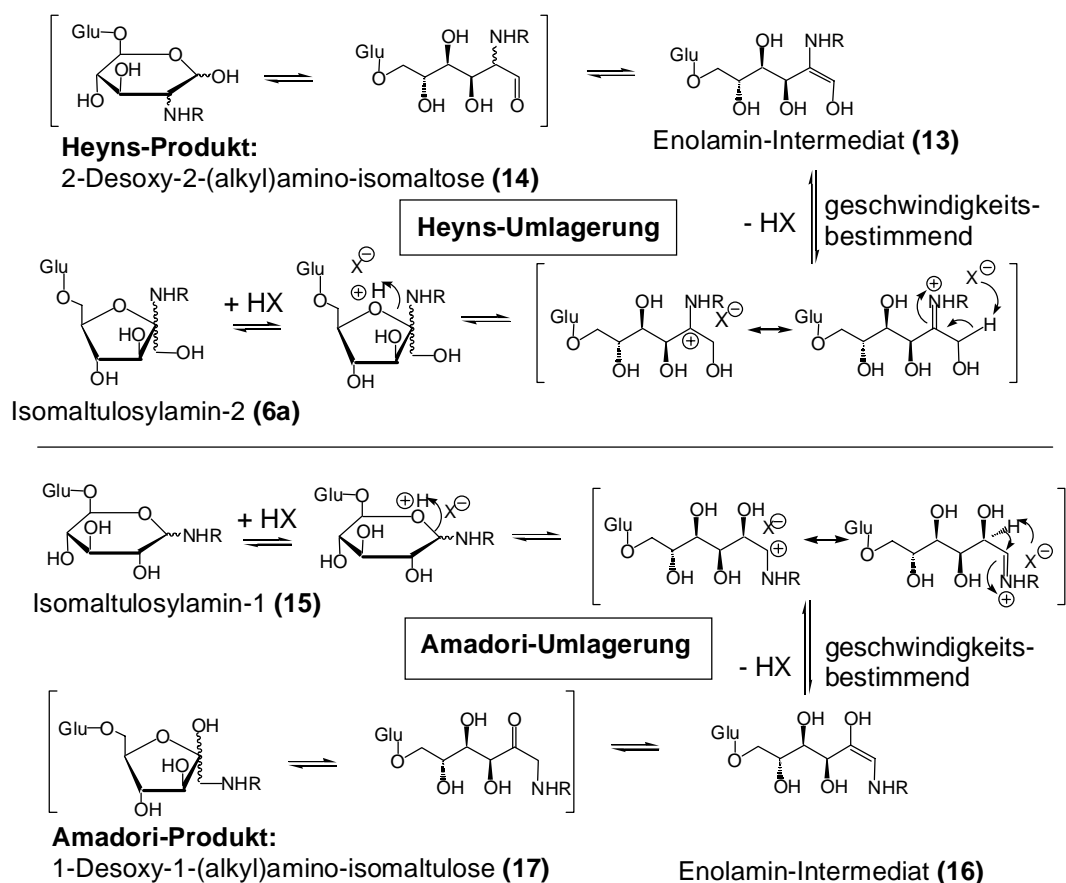


Abb. 3-16: Heyns- und Amadori-Umlagerung am Beispiel von Isomaltosylamin-2 und -1.

Die Umlagerung des Ketosylamins Isomaltulosylamin-2 (6a) zu 2-Desoxy-2-(alkyl)amino-isomaltose (14) bezeichnet man als Heyns-Umlagerung. Dagegen spricht man von Amadori-Umlagerung, wenn das Aldosylamin Isomaltosylamin-1 (15) zu 1-Desoxy-1-(alkyl)amino-isomaltulose (17) umgewandelt wird. Diese Reaktionen verlaufen unter allgemeiner Säure-Base-Katalyse. Wie bei Isomaltulose und deren reduktiv aminierten Produkten liegen die Heyns- und Amadoriprodukte bevorzugt in ihren zyklischen Formen vor. Das zyklische Osylamin (6a) oder (15) wird durch die Wirkung einer Säure geöffnet und verliert ein Proton zur Bildung des Enolamins (13) oder (16).

In früheren Arbeiten wurde berichtet, dass bei der Osylaminreaktion von Isomaltulose mit *n*-Butylamin keine Umlagerungsprodukte nach Heyns und Amadori beobachtet wurden. Es wurde aber die These einer möglichen Umlagerung bei der darauf folgenden Hydrierung bevorzugt [30]. Die Heyns- und Amadori-Umlagerungen über Enolamin-Intermediate stellen einen alternativen Reaktionsweg zur direkten Reduktion der Osylamine ((**6a**) bzw. (**15**)) dar. Die Umlagerungsprodukte ((**14**) bzw. (**17**)) können mit einem weiteren äquivalenten Aminierungsmittel zu einem Diamin reagieren. Diese Produkte sind jedoch nicht beobachtet worden.

Dass kein Diamin bei der Umsetzung von Isomaltulose mit Ammoniak, Hydrazinhydrat oder *n*-Dodecylamin nachgewiesen werden konnte, lässt vermuten, dass die Hydrierung von Ketosylamin (**6a**) direkt stattfinden muss und nicht über Heyns-Produkt (**14**). Dagegen ist die Entstehung von Dodecylisomaltamin-1 bei der reduktiven Aminierung von Isomaltulose mit *n*-Dodecylamin, trotz fehlender Amadori- Umlagerung, in der Literatur nicht eindeutig geklärt [30, 46]. Die Heyns- und Amadori-Umlagerungen spielen allerdings bei der Entstehung von Maillard-Produkten eine entscheidende Rolle.

### 3.2.3.3. Bildung nicht-aminierter Produkte

Die reduzierenden Bedingungen der reduktiven Aminierung führen zu einer Konkurrenzreaktion, nämlich der direkten Hydrierung der Aldosen und Ketosen zu den entsprechenden Alkoholen. Isomaltulose wird durch katalytische Hydrierung direkt zu dem Epimerengemisch aus 6-*O*-( $\alpha$ -D-glucopyranosyl)-D-sorbit (GPS) (**18**) und 6-*O*-( $\alpha$ -D-glucopyranosyl)-D-mannit (GPM)<sup>3</sup> (**19**) hydriert (Abbildung 3-17). Die weiteren Spalt- und Umlagerungsprodukte, die durch alkalischen Zuckerabbau unter den Reaktionsbedingungen entstehen, werden zu den jeweiligen Alkoholen reduziert. Bei reduktiver Aminierung mit einem 1,5 fachen Zuckerüberschuss können neben aminierten Produkten die folgenden Hydrierprodukte mit der neu entwickelten GC-Analytik erfasst werden: Glycerin, Mannit, Sorbit, Fructose, Glucose, GPM, GPS, Trehalulose, Isomelizitose sowie Isomaltose.

---

<sup>3</sup>: Isomalt®: Handelsname des Epimerengemischs aus GPM und GPS.

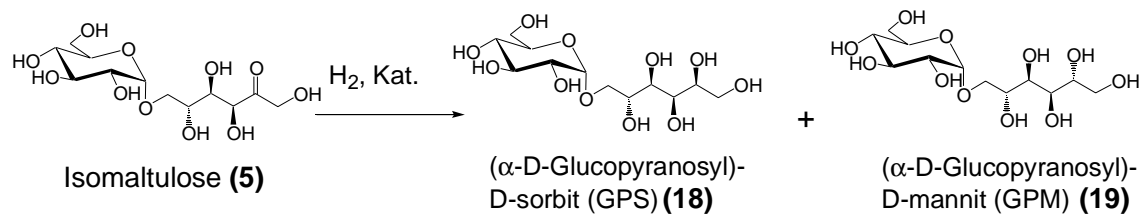


Abb. 3-17: Hydrierung von Isomaltulose zu GPM und GPS (Isomalt).

Großtechnisch wird Isomalt, welches als Zuckeraustauschstoff eine große wirtschaftliche Bedeutung spielt, durch katalytische Hydrierung von Isomaltulose gewonnen.

### 3.2.4. Maillard-Reaktion

Die Maillard-Reaktion beschreibt im Allgemeinen die Umsetzung von reduzierenden Zuckern mit Aminosäuren, Peptiden oder Proteinen. Louis Maillard (1878–1936) stellte fest, dass beim Erwärmen einer wässrigen Lösung von Glucose mit der Aminosäure Glycin eine zunehmende Bräunung mit ausgeprägter Viskositätszunahme und CO<sub>2</sub>-Gasentwicklung auftritt [98].

Für die erste der beiden Phasen der Reaktion ist die Beteiligung von Aminosäuren oder anderen Aminoverbindungen und deren spätere Regenerierung charakteristisch, während die Aminokomponente in der zweiten Phase irreversibel in die Reaktionsprodukte eingebunden werden. In der ersten Phase der Reaktion entstehen aus Kohlenhydraten außerordentlich reaktive, polyfunktionelle Zwischenstufen, die in Wasser und Säure löslichen Pigmente Prämelanoidine, die in der zweiten Phase der Reaktion in Wasser und Säure unlösliche rotbraune Melanoidine übergehen. Die Farbstoffe Melanoidine sind für die charakteristische Färbung und Geruch der Maillard-Reaktionen verantwortlich. Bei den reaktiven Zwischenstufen handelt es sich um Hydroxylgruppen tragende Dicarbonyl- und Tricarbonylverbindungen, die ein sehr großes und komplexes Reaktionsnetzwerk besitzen [99] (Abbildung 3-18).

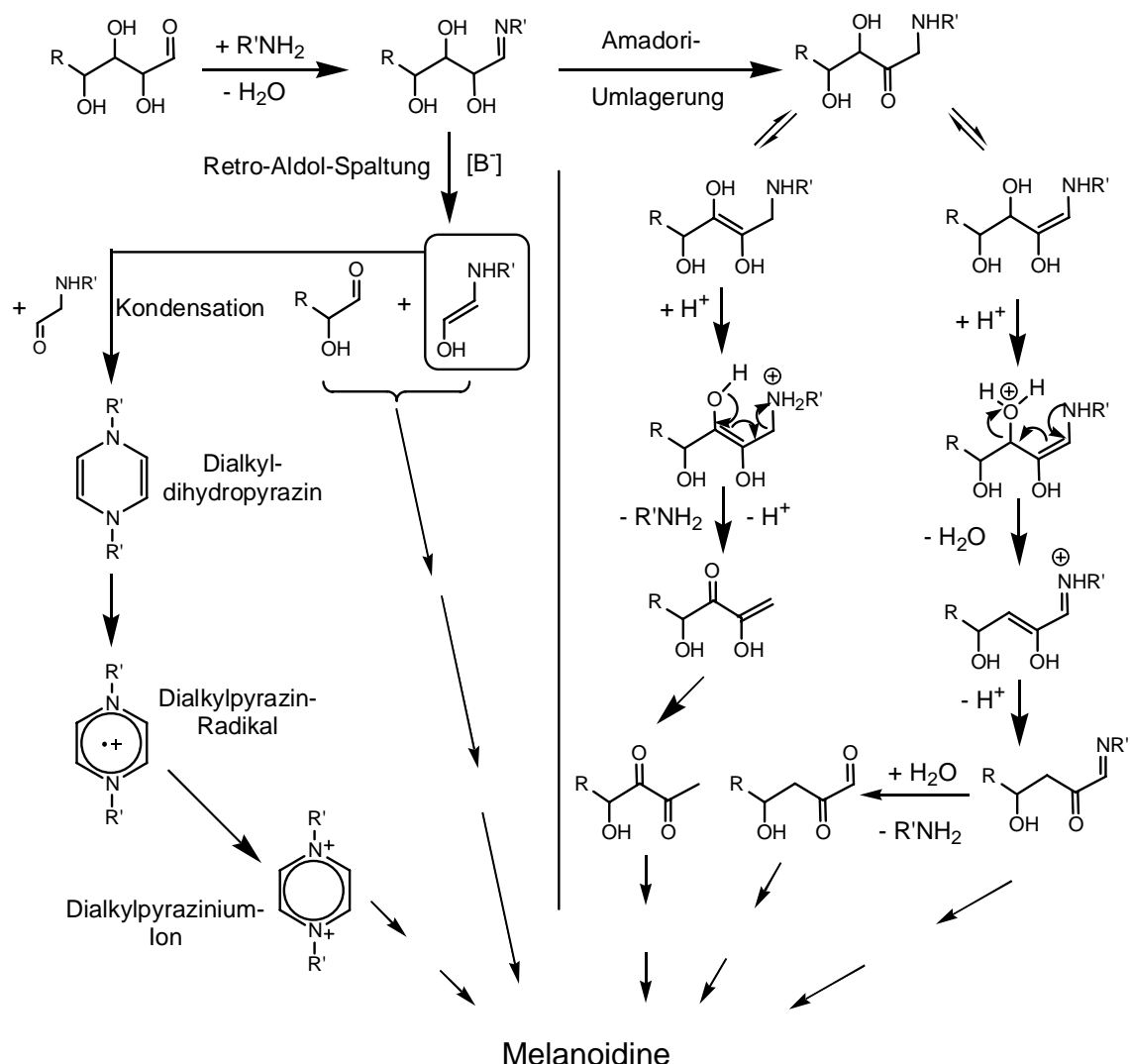


Abb. 3-18: Einige der möglichen Reaktionswege der Maillard-Reaktion.

Über die Struktur und den chemischen Aufbau der Melanoidine-Pigmente ist nichts Näheres bekannt. IR-spektroskopische Studien deuten auf OH, C=O, C=N und C=C Gruppierungen. Es handelt sich hier wahrscheinlich um ein komplexes „Copolymer“ von Zuckern und deren Abbauprodukten sowie polymerer Aldimine [84, 88-100].

Die mit Aminosäuren anfallenden Aldosyl- oder Ketosylaminosäuren sind instabil und nur sehr schwer nachweisbar, da die Glycosylamine wegen der Reversibilität der Reaktion einerseits leicht hydrolytisch gespalten werden, andererseits aber auch raschen Umlagerungen unterliegen. Nachweisbar sind dagegen die aus den Glycosylaminosäuren durch Amadori- bzw. Heyns-Umlagerungen gebildeten Folgeprodukte (s. Abschnitt 3. 2. 6). Diese fungieren als Schlüsselverbindungen der Maillard-Reaktion. Die mannigfaltigen weiterführenden Prozesse in der zweiten Phase der Maillard-Reaktion sind unter chemischen Gesichtspunkten schwer systematisch einzuordnen.

Anstelle der Maillard-Reaktion benutzt man häufig Begriffe wie Bräunungsreaktion oder Karamellisierungsreaktion aufgrund der rotbraunen Endprodukte. Die Karamellisierung bezeichnet definitionsgemäß nur das einfache Erhitzen von Zucker, bei dem ebenfalls Braunprodukte entstehen. Die Reaktion kann an Stelle von Aminosäuren auf Amine übertragen werden und findet im Bereich der Lebensmittelchemie besonderen Einsatz. Diese Produkte sind für den Geruch, das Aroma und die Farbe vieler gebratener, gebackener oder gerösteter Lebensmittel mitverantwortlich.

Diese Maillard-Produkte sind auch für die rotbraune Färbung der Reaktionslösung bei der reduktiven Aminierung verantwortlich. Die während der Maillard-Reaktion entstehenden klebrigen Produkte sind zum größten Teil für die Desaktivierung des Katalysators durch „Fouling“ verantwortlich [78].

### **3.2.5. Gesamtreaktionsschema**

Umlagerungsreaktionen, alkalische Zuckerabbaureaktionen, Aminierung sowie Direkthydrierung und Maillard-Reaktionen führen bei der reduktiven Aminierung von Isomaltulose mit Aminen zu einem sehr komplexen Reaktionsschema (Abbildung 3-19). Wegen mangelnder Kenntnis über den Mechanismus der einzelnen Reaktionen, kann hier kein vollständiges Reaktionsschema aufgestellt werden.

Die schon nachgewiesenen Verbindungen der reduktiven Aminierung sind in Abbildung 3-19 besonders gekennzeichnet und gelten nur für die hier verwendeten Aminierungsreagenzien, insbesondere für Hydrazinhydrat und *n*-Dodecylamin. Wie bereits erwähnt, hängt die Produktzusammensetzung stark vom eingesetzten Amin ab.

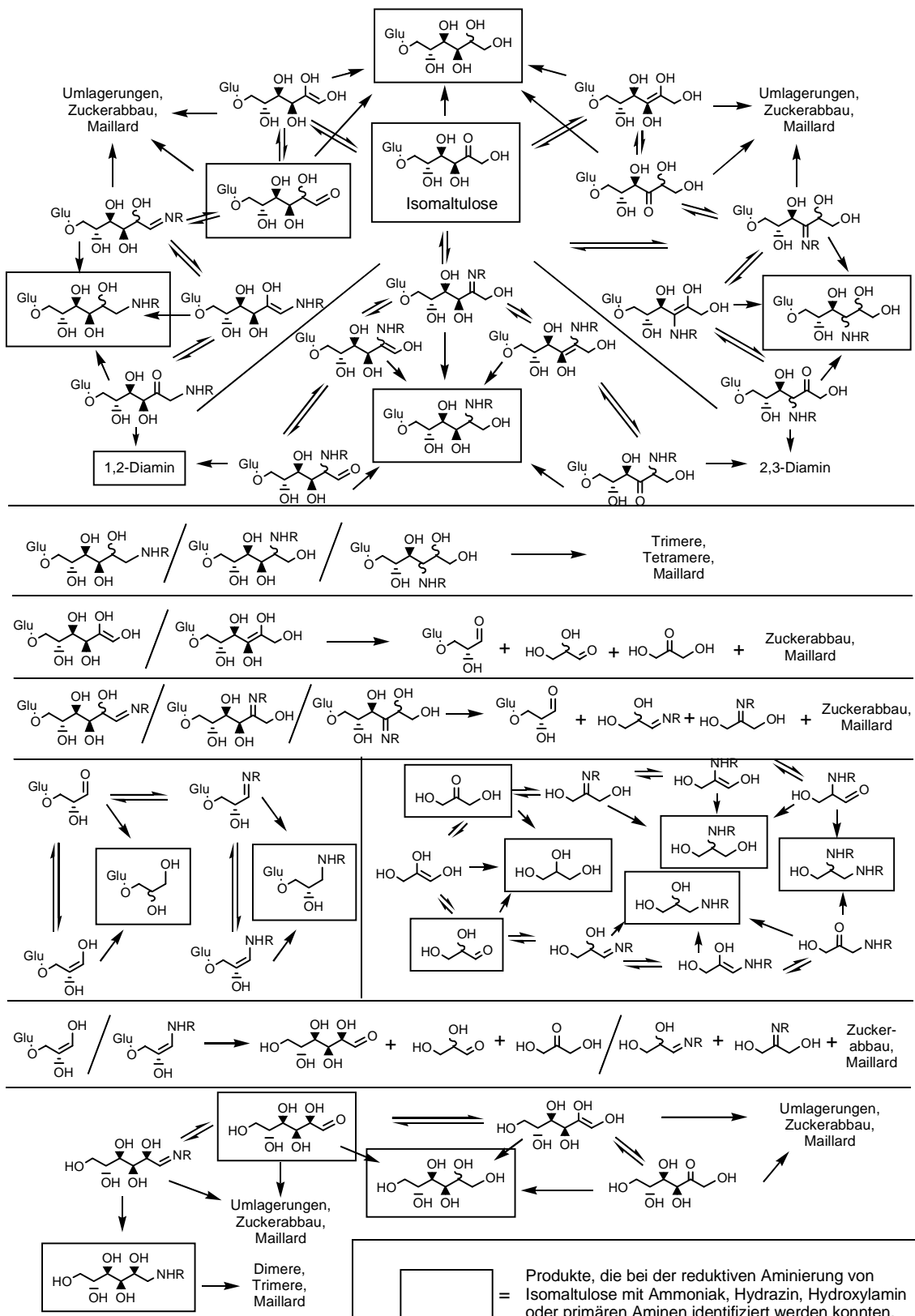


Abb. 3-19: Reaktionsschema der reduktiven Aminierung von Isomaltulose mit Haupt- und Nebenreaktionen sowie deren Produkte.

### 3.3. Chemische Katalyse

Ein Katalysator ist ein Stoff, der die Geschwindigkeit einer Reaktion verändert, ohne im Endprodukt zu erscheinen. Ein Katalysator beschleunigt nur eine thermodynamisch mögliche Reaktion, verschiebt aber nicht das Gleichgewicht der Reaktion. Durch die gezielte Beeinflussung bestimmter Reaktionsschritte bzw. Teilreaktionen einer komplexen Reaktion, ermöglicht durch systematische Auswahl eines geeigneten Katalysators, kann die Selektivität für ein bestimmtes Reaktionsprodukt erhöht werden. Diese selektivitäts- und geschwindigkeitssteigernden Eigenschaften von Katalysatoren sind für die breite Anwendung der Katalysatoren in vielen technischen Verfahren der chemischen Industrie verantwortlich.

Katalysatoren lassen sich in zwei Kategorien einteilen:

1. Homogene Katalysatoren sind in einem flüssigen Medium gelöst und liegen in einer Phase mit den Reaktanten vor.
2. Heterogene Katalysatoren sind Feststoffe und liegen nicht in der Phase der Reaktanten vor.

Im Hinblick auf die Anwendungstechnik haben die heterogenen Katalysatoren den Vorteil, dass der Einsatz und die Trennung vom Reaktionsmedium nach der Reaktion viel einfacher ist als bei homogenen Katalysatoren. Die homogenen Katalysatoren sind bezüglich ihrer Handhabung unpraktischer. Andererseits steht ein homogener Katalysator hundertprozentig für die Reaktion zur Verfügung. Es gibt weder Stoff- noch Wärmetransportprobleme. Es gibt eine Reihe von Anwendungen, bei denen die heterogene Katalyse versagt und die homogene Katalyse zum Zuge kommt [103 - 108]. Die homogenen Katalysatoren werden in Reaktionen, in denen eine hohe enantiomere Selektivität verlangt wird, bevorzugt eingesetzt. Die Komplexverbindungen des Pt (II) und Rh(I) finden häufiger in homogen katalysierten Prozessen Anwendung. Weitere Katalysatorsystemen auf Basis Pd-, Ir- sowie Ru-Komplexe wurden auf ihr Anwendungspotenzial in katalytischen Reaktionen hin untersucht [109, 110].

Ein Problem der heterogenen Katalyse ist die Überwindung der Stoff- und Energietransporthemmungen während der Reaktion. Es ist deshalb erforderlich, dass eine optimale Trägeroberfläche und eine hohe, gleichmäßige Verteilung der aktiven Zentren auf dieser Oberfläche für die Reaktion gewährleistet werden. Ein weiteres Problem ist die Reproduzierbarkeit bei der Herstellung von Katalysatoren gleichmäßiger Qualität. Dies wiederum erfordert eine aufwändige und präzise Präparationsmethode.

Die Auswahl eines Katalysators für eine bestimmte Reaktion wird in der Regel immer noch durch die Empirie, die sich auf Experimente oder Analogien stützt, getroffen. Die folgende Reihenfolge unterstützt die Auswahlkriterien eines Katalysators für eine bestimmte Reaktion:

aktives Metall > Reaktionsmedium > Reaktionsbedingungen > Träger

Ein katalytisch aktives Metall besitzt ein charakteristisches Aktivitäts- und Selektivitätsprofil bezüglich der jeweiligen Reaktion. Neben dem massenbezogenen Anteil des aktiven Metalls auf dem Träger, wobei nur 10-60 % der Metallatome (Kristalle) für eine katalytische Reaktion zur Verfügung stehen, beeinflusst das Trägermaterial selbst die katalytischen Eigenschaften eines Katalysators. Die heterogenen Katalysatoren zeichnen sich weiter durch die hohe Verteilung (Dispersion) des aktiven Metalls auf dem Träger bzw. auf dem Gerüst mit einer sehr hohen spezifischen Oberfläche aus. Typische Trägeroberflächen liegen zwischen 100 und 1500 m<sup>2</sup>/g. Die wichtigen Einflussfaktoren bezüglich des Trägermaterials sind der Strukturaufbau, die Oberfläche, die Porengröße und -struktur, die Porenverteilung sowie die Säure-Base- Eigenschaften. Zum Teil wird auch durch die Addition von Zusatzstoffen (sog. Promotoren) das Aktivitäts- und Selektivitätsprofil eines Katalysators gezielt geändert.

Neuerdings werden die für die homogene Katalyse verantwortlichen Metallkomplexe, meistens Pd- und Rh-Komplexe auf Träger eingesetzt. Dieses Verfahren ist unter dem Begriff „Heterogenisierung von homogenen Katalysatoren“ bekannt [111, 112, 129, 168]. Nach Literaturangaben wurde mit diesen Katalysatoren eine hohe Selektivität und Aktivität sowie hohe Standzeiten bei katalytischen Prozessen erreicht. Außerdem wiesen diese Katalysatoren eine sehr niedrige Auslaugung auf. Nach dieser Methode präparierte Pd-Komplex/Aktivkohleträger Katalysatoren sind resistent gegen Katalysatorvergiftung durch Schwefelverbindungen [112]. Obwohl diese Katalysatoren bei den Hydrierreaktionen schon mehrfach angewendet wurden, sind keine Einsätze bei der reduktiven Aminierung bekannt [111, 112, 129, 168].

Die chemische Kinetik, die Stoff- und Wärmetransporteigenschaften und ihr Einfluss auf die Effektivität eines heterogenen Katalysators sind für viele katalytische Reaktionen weitgehend bekannt, aber die exakte Wirkungsweise und damit die Möglichkeit zur gezielten Synthese eines geeigneten Katalysators ist meist nicht oder nur unvollständig verstanden.



Da die heterogen katalysierte Reduktion der Osylaminprodukte der reduktiven Aminierung einen wichtigsten Teil dieser Arbeit darstellt, wird in den folgenden Abschnitten auf die heterogenen Hydrierkatalysatorsysteme, die bei reduktiver Aminierung Einsatz finden, näher eingegangen. Dennoch sollten die wichtigen Entwicklungen im Bereich homogenen Katalysatoren bezüglich reduktive Aminierung hier erwähnt werden.

Börner *et al.* untersuchten homogen katalysierte Hydrierungen von Iminen in Abhängigkeit von Rh-Komplexen, insbesondere Chelatkomplexe. Sie weisen auf einen Zusammenhang zwischen der Enantioselektivität der Produkte und der Struktur sowie der Größe der Rh-Komplekkatalysatoren hin [109, 110]. Beller *et al.* führten die Versuche mit Ammoniak in Anwesenheit eines Rh-Homogenkatalysator  $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$  durch. Laut diesen Autoren bremsst die hohe Nucleophilie des gebildeten Amins die Hauptreaktion. Durch eine Zwei-Phasen Reaktion und die Verwendung von wasserlöslichen homogenen Katalysatoren konnten sie die Neben- und Folgereaktionen der Aminierung erheblich zurückdrängen und die Selektivität des gewünschten Produkts verbessern [106].

### 3.3.1. Heterogene Hydrierkatalysatoren

Die historische Entwicklung der Hydrierkatalysatoren begann mit den Arbeiten von Sabatier und Senderens [102], die organische Dämpfe und Wasserstoff über fein verteilten Nickel leiteten, um die Hydrierung zu untersuchen. Weitere Arbeiten mit erhöhtem Wasserstoffpartialdruck, die Herstellung von Platin-Katalysatoren durch Adams sowie die Synthese aktiver Nickelkatalysatoren durch Raney führten zu immer weiteren Anwendungsmöglichkeiten in der katalytischen Hydrierung [69, 117].

Die Funktionsweise der Hydrierkatalysatoren lässt sich folgendermaßen erklären: An der Katalysatoroberfläche werden Wasserstoffmoleküle zu hochaktiven Wasserstoffatomen dissoziiert und chemisorbiert. Diese Wasserstoffatome besitzen eine große Beweglichkeit auf der Katalysatoroberfläche, werden aber aufgrund der hohen Sorptionsenergie nicht desorbiert. Wird dazu das zu hydrierende Molekül neben dem Wasserstoff ebenfalls chemisorbiert, kann die Hydrierungsreaktion zwischen den benachbarten Molekülen stattfinden. Die Kenntnisse über die Adsorptionsverläufe der Moleküle an der Katalysatoroberfläche sind meistens unzureichend, so dass die optimalen Reaktionsbedingungen für selektive Hydrierungen nur empirisch ermittelt werden können [45, 103].

Die klassischen heterogenen Hydrierkatalysatoren basieren auf den Edelmetallen Pt, Pd, Rh und Ru geträgert auf Aktivkohle- oder Aluminiumoxid sowie Raney-Nickel- bzw. Raney-Cobalt Kontakten. Zunehmend werden auch Nickel- und Kupfer-Kontakte bei der heterogen katalysierten Hydrierungen eingesetzt [102]. Der Einsatz der Edelmetalle als aktive Komponente beschränkt sich aber nicht nur auf Trägerkatalysatoren, sondern sie werden auch direkt in Form ihrer Oxide, Vollmetallkatalysator oder auch als sog. Schwarzkatalysator eingesetzt.

### **3.3.2. Katalysatoren in der reduktiven Aminierung**

Bei der reduktiven Aminierung von Carbonylverbindungen mit Ammoniak wurden in der Vergangenheit Raney-Nickel Katalysatoren am häufigsten eingesetzt [37-39, 45, 52, 115]. Reduktive Aminierung mit Edelmetallkatalysatoren auf der Basis von Palladium, Platin, Rhodium oder Ruthenium auf Trägern wie Aktivkohle, Aluminiumoxid, Kieselgel u.a. sind in der Literatur zwar erwähnt, aber nicht weitreichend untersucht. In seltenen Fällen wurde auch auf Träger wie  $\text{CaCO}_3$  oder  $\text{BaSO}_4$  zurückgegriffen, jedoch mit geringem Erfolg [157].

#### **3.3.2.1. Raney-Nickel-Katalysatoren**

Im Jahr 1925 gelingt Raney ein Verfahren zur Herstellung eines katalytisch aktiven Materials aus einer Legierung von Nickel mit einem katalytisch inaktiven Metall, z.B. Aluminium. Löst man aus dieser Legierung das Aluminium mit Alkalilauge heraus, bleibt ein Skelett von katalytisch hoch aktiven Nickelkristallen zurück [117].

Die Herstellung eines porösen Körpers durch Herauslösen oder Austreiben eines Bestandteiles aus einem Substanzgemisch ist auch bei anderen katalytisch aktiven Materialien, z.B. bei Aktivkohle oder bei hoch dispersem Eisen bekannt. Nach dem gleichen Prinzip wie Nickel lassen sich auch Silber, Platin, Palladium, Cobalt, Eisen und Kupfer zu Raney-Katalysatoren umwandeln und statt Aluminium kann man als Legierungskomponente auch Silizium, Magnesium, Cobalt und Zink verwenden [118]. Keiner der möglichen Raney-Typ-Katalysatoren hat jedoch annähernd die Bedeutung des Raney-Nickels erreicht.

Entscheidend für die katalytische Aktivität des Raney-Nickel-Katalysators ist, dass das Aluminium aus der Legierung nicht vollständig herausgelöst wird. Andernfalls sinkt die Aktivität stark ab. Von wesentlicher Bedeutung für die Aktivität des Raney-Nickel-Katalysators ist sein Gehalt an aktivem Wasserstoff. Der beim Herauslösen des Aluminiums aus der Legierung durch Lauge entstehende Wasserstoff wird teilweise an der Oberfläche des Katalysators gebunden bzw. gespeichert und kann reversibel entfernt und wieder aufgebracht werden [167].

Raney-Nickel hat ein breites Spektrum von Anwendungsmöglichkeiten: Man kann mit ihm neben reduktiven Aminierungen Kohlenstoff-Mehrfachbindungen absättigen, Aldehyde und Ketone zu den entsprechenden Alkoholen reduzieren, Nitroverbindungen und Nitrile zu den zugehörigen Aminen umwandeln, Aromaten im Kern hydrieren und Umlagerungsreaktionen durchführen. Bei der industriellen Hydrierung von Monosacchariden haben sich Raney-Nickel-Varianten bewährt [167].

Laut Literatur konnte die Desaktivierung des Raney-Nickel-Katalysators durch Fouling bei der reduktiven Aminierung jedoch nicht ganz verhindert werden [67, 78]. Weitere Nachteile sind:

- Einsatz nur als Suspensionskatalysator
- Produkte sind mit Nickelspuren kontaminiert.

### 3.3.2.2. PGM-Katalysatoren

Die so genannte PGM-Katalysatoren (*PGM = Platinum Group Metals*) sind seit langem für ihre besonderen katalytischen Eigenschaften bekannt. Unter den Edelmetallen wird Palladium bei den katalytischen Reaktionen sehr häufig verwendet. Katalytischen Reaktionen mit den Palladiumsystemen laufen, verglichen mit Raney-Nickel-Systemen, unter milderen Bedingungen (Druck und Temperatur) und mit weniger Nebenreaktionen ab [119, 168]. Der Bedarf an Palladium-Metall für die Katalyse ist durch seine sehr hohe Dispersion weit niedriger als bei Raney-Nickel. Das Anwendungsgebiet dieser Katalysatoren ist bei weitem größer und vielfältiger als bei anderen katalytischen Metallen. Obwohl die Palladiumkatalysatoren meistens aus der Hydrierung von Doppelbindungen und aromatischen Nitroverbindungen bekannt sind, werden sie auch bei selektiver Hydrierung, Oxidation,

Hydrogenolyse, Dehalogenierung, Telomerisation, Wanderung der olefinischen Bindungen, Disproportionierung sowie Hydropurifikation erfolgreich eingesetzt [180].

### 3.3.2.2.1. PGM/Aktivkohleträger-Katalysatoren

Der niedrige Preis und sehr hohe Oberfläche des Aktivkohleträgers, die Rückgewinnung des Edelmetalls durch einfaches Verbrennen und die chemische Neutralität sind die wichtigsten Gründe für die häufige Verwendung von Aktivkohle in industriellen katalytischen Verfahren [120]. Trotz der verbreiteten Anwendungen der PGM-Katalysatoren auf Basis Aktivkohleträger sind sie nur wenig untersucht. Die enormen Unterschiede in den Eigenschaften der Aktivkohleträger, bedingt durch deren Herkunft, und die Unzugänglichkeiten für spektroskopische Analysenmethoden (IR sowie UV/VIS) erschweren die Untersuchungen [120].

Es gibt verschiedene Methoden für die Präparation von Pd/Aktivkohle-Katalysatoren. Im Allgemeinen spielen die folgenden Gesichtspunkte bei der Präparation eine wichtige Rolle: die Art bzw. Ursprung des Aktivkohleträgers, Porenverteilung, Edelmetallverbindung, die Imprägnierung vom Edelmetall (Aufbringung), die Fixierung vom Edelmetall auf den Träger und die Reduzierung. Die Vorbehandlung des Trägermaterials und die Reduktionstemperatur während der Präparation üben nach Literaturangaben erheblichen Einfluss auf die späteren katalytischen Eigenschaften aus [120, 170]. Ausführliche TPR-Studien (Temperatur programmierte Reduktion) belegen die Abhängigkeit der Verteilung und Partikelgröße von der Reduktionstemperatur im Zusammenhang mit dem verwendeten Precursor. Eine hohe Dispersion des Metalls auf der Oberfläche steigert die katalytische Aktivität enorm. Dabei spielt die Makrokinetik (Diffusionshemmungen) nur noch eine sekundäre Rolle. Dem Precursor, der für die Imprägnierung verwendet wurde, wird dagegen eine größere Bedeutung beigemessen [120, 121]. Die Größe sowie die Struktur des Metallkomplexes bzw. Salzmoleküls in der Lösung oder dem Gel sind zusammen mit der Porenstruktur bzw. Porengröße entscheidend für die Aktivität des späteren Katalysators. Ein Katalysator mit einem bestimmten Aktivkohleträger, der mit dem  $\text{PdCl}_2$ -Salzlösung präpariert wurde, zeigte eine niedrigere Aktivität als der mit  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  oder  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$  präparierter Katalysator. Die Autoren erklären diese Tendenz dadurch, dass mit kleineren und flacheren Molekülen (z.B.  $\text{PdCl}_2$ ) das Aktivmetall tiefer in die Mikroporen eindringt und für die Reaktanten schwerer zugänglich wird [120].

An anderen Stellen wird nach Untersuchungen mit den Pd/C-Katalysatoren eine lineare Abhängigkeit der katalytischen Aktivität vom Volumen der Mikroporen des Trägers berichtet [112, 122]. Unabhängig von der Trägerherkunft zeigt die Reduktion mit Wasserstoff (20 ml/Min.) bei Temperaturen über 420 K während der Präparation eine schlechte Dispersion des Palladiums auf der Oberfläche. Die Ursache liegt sehr wahrscheinlich in der Sinterung des Metalls auf der Oberfläche [123, 124].

Die Aktivkohleträger werden normalerweise vor der Imprägnierung mit 2 M Salzsäure behandelt, um die Asche und die anderen anorganischen Verschmutzungen zu entfernen: Die Säurebehandlung beeinflusst die spätere Verteilung und die Dichte der aktiven Zentren auf der Oberfläche und verursacht eine erhöhte Wasserstoffadsorption und die damit verbundene höhere Aktivität [121]. Es wurde beobachtet, dass eine kontrollierte oxidative Behandlung des Trägers mit  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NaOCl}$  oder  $\text{H}_2\text{O}_2$  die Dispersion des Edelmetalls auf der Oberfläche verbessert. Außerdem wurde festgestellt, dass die Reduktion mit Chemikalien wie Hydrazin, Natriumformiat oder Natriumhypophosphit in der fluiden Phase bessere Aktivitäten zeigt als die Reduzierung in der Gasphase mit reinem Wasserstoff oder  $\text{H}_2/\text{N}_2$ -Mischung [119]. Die Vorbehandlung des Aktivkohle-Trägers mit Ammoniak, Chlorgas, Sauerstoff oder mit Wasserstoff unter hoher Temperatur brachte keine merkliche Verbesserung der Aktivität [120]. Albers *et al.* berichten dagegen über eine positive Wirkung von der Säurebehandlung des Trägers auf die katalytische Aktivität [121].

#### **3.3.2.2.2. PGM/Titandioxidträger-Katalysatoren**

Neben Aktivkohle,  $\gamma$ -Aluminiumoxid und Siliziumoxid ist Titandioxid einer der meist verwendeten Träger in der Katalyse. Im Hinblick auf katalytische Eigenschaften wie Porengröße und Porengrößenverteilung eignet sich die Modifikation Anatas als Trägermaterial gegenüber den anderen beiden Modifikationen des Titandioxids Rutil und Brookit [131, 132]. Es wurde bisher eine große Zahl an  $\text{TiO}_2$  Trägerkatalysatoren präpariert, erforscht und in der Großtechnik eingesetzt. Pt/ $\text{TiO}_2$ -, Rh/ $\text{TiO}_2$ - und Ir/ $\text{TiO}_2$ -Katalysatoren wurden ausführlich auf ihre Hydrieraktivität untersucht. Bei katalytischen Hydrierungs- und Oxidationsreaktionen werden häufiger die Pt/ $\text{TiO}_2$  Katalysatoren eingesetzt [132, 137].

Wie bei Aktivkohleträger-Katalysatoren steuert die Reduzierungstemperatur das Aktivitäts- und Selektivitätsverhalten des  $\text{TiO}_2$ -Katalysators [135, 136]. Die so genannte High Temperature Reduction (HTR) mit Temperaturen über 773 K scheint die katalytische Wirkung von  $\text{TiO}_2$ -Trägerkatalysatoren drastisch abzusenken. Dagegen erhält man mit Low Temperature Reduction (LTR; Temperaturen um 473 K) Katalysatoren mit sehr guten Aktivitäts- und Selektivitätsverhalten bezüglich Hydrierungen, Oxidation und Hydrogenolyse. Laut Literatur gibt es einen Zusammenhang zwischen der Reduzierungstemperatur und der Partikeldispersion sowie der Partikelgröße. Der Aktivitätsverlust durch Sinterung des aktiven Metalls auf der Oberfläche bei HTR schließen die Autoren hier kategorisch aus [135, 137]. Eine Behandlung des „desaktivierten“ Katalysators mit Chlorgas oder eine Folgeoxidation nach HTR stellt die Dispersion und die Aktivität zum größten Teil wieder her.

Weitere Untersuchungen zur Präparation und katalytischen Aktivitäten zeigen, dass mit ansteigender Kalzinierungstemperatur über 723 K die Anatas-Modifikation zunehmend durch die katalytisch weniger aktive Rutil-Modifikation ersetzt wird. Diese Vorgänge erklären den zunehmenden Aktivitätsverlust der Edelmetallkatalysatoren auf Basis Titandioxid bei Hochtemperaturreaktionen [137]. Mills und Porter berichten über ein neues Verfahren zur Herstellung von  $\text{Pt/TiO}_2$ -Katalysatoren. Sie verwenden eine kolloidale Lösung des aktiven Metalls, Hexachloroplatinsäure mit einem Zitronensäurederivat und in einer weiteren kolloidalen Lösung suspendierten  $\text{TiO}_2$  Träger [133, 134]. Laut Autoren zeigen so präparierte Katalysatoren hohe katalytische Wirkung, besonders bei Hydrierungen. Weitere Studien zu  $\text{TiO}_2$ -Trägereigenschaften belegen, dass mit der Imprägnierung des Trägers mit aktiver Komponente unter Wasserstoffatmosphäre eine verbesserte Hydrieraktivität zu erwarten ist [133 - 135].

Nach Tauster und Baker ist eine so genannte „Strong Metal-Support Interaction“ oder kurz SMSI einer der wichtigsten Gründe für den Aktivitäts- als auch den Selektivitätsverlust bei  $\text{TiO}_2$  geträgerter Edelmetallkatalysatoren [136, 138]. Die SMSI beschreibt die Änderung in der Aktivität durch Wanderung des Trägermaterials in die Atom-Cluster des aktiven Metalls während der Reduktion bei hohen Temperatur (HTR). Es wird auch die These vertreten, dass durch diese Wanderung der Ti-Oxid-Schichten in die aktiven Zentren sogar katalytisch nicht aktive intermetallische Phasen wie  $\text{Pt}_3\text{Ti}$ ,  $\text{Ir}_3\text{Ti}$  entstehen würden [132, 137]. Bei Katalysatorsystemen mit Rh, Pt, Pd oder Ir auf Metalloxydträger wie  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TaO}_5$ ,  $\text{CeO}_2$  sowie  $\text{NbO}$  kann der SMSI-Effekt gezielt zur Beeinflussung der Selektivität ausgenutzt werden

[183]. Lee *et al.* stellten fest, dass bei manchen  $\text{TiO}_2$ -Katalysatoren dieser Effekt die Aufnahme von Wasserstoff auf der Oberfläche schmälert und dadurch der Katalysator an Hydrieraktivität verliert [132].

Ein weitere Modifikation, das pyrogene Titandioxid findet ausschließlich als Träger eine Anwendung bei der Katalyse und wird aus  $\text{TiCl}_4$  durch die Hydrolyse mit Ammoniaklösung hergestellt. Die pyrogenen Materialien sind hochreine, homogene Pulver mit Partikelgrößen im Nanometerbereich. Das pyrogene  $\text{TiO}_2$  wird mit organischem Binder wie Tylose (eine Cellulose) und Milchsäure zusammengeknetet und anschließend in die gewünschte Größe als Trägermaterial pelletiert oder extrudiert. Die Aufbringung des Edelmetalls, meistens Pt, Rh und Ir, erfolgt mit den üblichen Imprägniermethoden. Diese Katalysatoren sind in ihren Aktivitäten sowie mechanischen und chemischen Eigenschaften den durch Ausfällung hergestellten Träger-Katalysatoren überlegen [132].

### **3.3.2.2.3. PGM/Zirkoniumdioxidträger-Katalysatoren**

Zirkoniumdioxid wird selbst als Katalysator oder als Trägermaterial für eine weitere aktive Komponente in der Katalyse angewendet [143]. Zirkoniumdioxid kommt in drei Modifikationen vor: monoklin, tetragonal und kubisch. Die monokline Modifikation mit ihrer hohen Oberfläche eignet sich als Träger bei der Katalyse [144, 145]. Der Anwendungsbereich schließt die Hydrierung von Nitrilen, aromatischen Nitroverbindungen sowie Oxidation von Methanol, als Promotor bei der Synthesegas-Herstellung, in der Fischer-Tropsch-Synthese sowie im Steamreforming ein, aber eine Anwendung bei der reduktiven Aminierung ist bisher nicht bekannt. In den obengenannten Anwendungen zeigen die Katalysatoren auf Basis  $\text{ZrO}_2$  bessere katalytische Eigenschaften als herkömmliche Aluminiumoxidträger-Katalysatoren [144].  $\text{ZrO}_2$  wird außerdem in  $\text{NO}_x$ -Katalysatoren in der Kraftfahrzeugtechnik verstärkt eingesetzt.

Zirkoniumdioxid wird technisch aus einer Salzlösung des Metalls (Sulfate, Chloride, Acetate oder Nitrate) mit wässrigem Ammoniumhydroxid ausgefällt und nach der Trocknung und Kalzinierung als Träger eingesetzt, wobei die aktive Komponente überwiegend durch Imprägnierung auf den Träger aufgebracht wird [148]. Eine weitere Methode beschreibt das Herauswaschen von Kieselsäure aus  $\text{ZrSiO}_4$  mit einer Lauge oder mit Flusssäure wie bei der Raney-Nickel Herstellung [150]. Das so erzeugte Zirkoniumdioxid findet meistens als Träger

in der Katalyse, als Rohstoff in der Brennstoffzellenherstellung oder als Piezo-Keramik eine Anwendung in der Elektroindustrie.

Als feiner Staub vorkommendes pyrogenes Zirkoniumdioxid (ähnlich wie Raney-Nickel oder pyrogenes  $\text{TiO}_2$ ) wird direkt als Suspensionskatalysator oder gemischt mit Zucker, Harnstoff, Kaolin sowie Graphit als Presslinge eingesetzt. Der pyrogene Träger kann weiterhin mit Metallen und Metalloxiden zusammen als Trägerkatalysator eingesetzt werden [151]. Augerelektronenspektroskopische Studien der Zirkoniumdioxidsysteme zeigen, dass durch eine Hochtemperaturreduzierung (HTR) das Verhältnis  $\text{Zr}:\text{O}$  auf der Oberfläche von 2 auf 1,1 herunterreduziert wird und dadurch das katalytische Verhalten sich verändert [181]. Im Gegensatz zu den  $\text{TiO}_2$ -Trägerkatalysatoren beobachtet man hier eine lang anhaltende Hydrieraktivität.

### 3.3.2.3. Bimetallkatalysatoren und Dotierung

Die Legierung eines katalytisch aktiven Metalls mit einem anderen aktiven oder auch inaktiven Metall kann die Aktivität weitreichend beeinflussen. Das Funktionsprinzip eines Bimetallkatalysators kann durch das Bändermodell oder die Paulingsche Valenz-Struktur-Theorie beschrieben werden. Das Ausmaß der Auffüllung des  $d$ -Bandes eines Metalls mit den Elektronen eines zweiten Metalls hat erhebliche Auswirkungen auf das Chemiesorptionsvermögen des Katalysators [106]. Der Einfluss von Dotierung durch ein zweites Metall auf die katalytischen Eigenschaften wurde von Schwab und Solymosi eingehend untersucht [141].

Die Abhängigkeit der Chemiesorption von der Dotierung wurde anhand der CO-Hydrierung an  $\text{TiO}_2$ -Trägerkatalysatoren untersucht [141]. Bei  $\text{Pt}/\text{TiO}_2$ -Katalysatoren mit einem zweiten Metalloxid wie  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  oder  $\text{WO}_3$  (bis 1 Gew.-%) als Promotor wurde eine positive Wirkung in der Hydrierung durch Dotierung beobachtet. Katalysatoren dotiert mit Kationen niedriger Oxidationszahlen ( $\text{Mg}^{2+}$  und  $\text{K}^+$ ) oder gleichwertigen Oxidationszahlen ( $\text{Ge}^{4+}$ ) zeigten keine Änderung im Chemiesorptionsverhalten. Kationen höheren Oxidationszahlen, wie  $\text{Ta}^{5+}$ ,  $\text{Sb}^{5+}$  oder  $\text{W}^{6+}$ , beeinflussen dagegen die Katalysatoren negativ. Die Autoren ordnen den Einfluss auf Aktivitäts- und Selektivitätsverhalten durch Dotierung (Doping) zu einer Art Metall-Halbleiter-Wechselwirkung zu, wobei die Halbleitereigenschaften durch Doping erzeugt werden. Die Dotierung mit einem Zweitmetall erfolgt entweder durch simultane oder



konsequente Imprägnierung des monometallischen Katalysators oder durch Zugabe von Metallsalzen zur Suspension des monometallischen Katalysators in die Reaktionslösung.

In der Literatur werden weitere Bimetallkatalysatoren beschrieben, die durch den Zusatz eines zweiten Metalls oder eine Dotierung ihre Aktivität, Selektivität und/oder Lebensdauer bei Hydrier- und anderen Reaktionen ändern. Allerdings weisen alle diese Katalysatoren in ihren Herstellungsverfahren sehr große Unterschiede aus. Lou Bland berichtet über die Präparation und Anwendung eines neuartigen Bimetallkatalysators, der bei Reduktion, Oxidation und Hydrocracking eine hohe Aktivität und Lebensdauer zeigen soll [126]. Dabei handelt es sich um ein Verfahren, bei dem zwei Metallsalze mit einer organischen oder anorganischen Säure co-präzipitiert werden. Das Präzipitat wird getrocknet und bei höheren Temperaturen behandelt. Die Zugabe eines Trägers während der Ausfällung führt zu einem Trägerkatalysator.

Claus *et al.* berichten über eine signifikante Steuerung der Selektivität durch die Dotierung der Edelmetallkatalysatoren mit weiteren Metallen. Die Abhängigkeit des Selektivitätsverhaltens vom Gewichtsanteil eines zweiten Metalls in einem Bimetallkatalysator wurde anhand eines Pt-Sn/SiO<sub>2</sub>-Trägerkatalysators bei der Gasphasenhydrierung von Crotonaldehyd in Richtung des gewünschten allylischen Alkohols demonstriert. Die Katalysatoren wurden entweder durch kontrollierte Oberflächenreaktion (Controlled Surface Reaction; CSR) von trägerfixierten Übergangsmetallen (Rh, Ru oder Pt auf SiO<sub>2</sub>) mit Tetraäthylzinn (Sn-(*n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>) oder durch konsequente bzw. simultane Imprägnierung des Trägers mit Metallsalzen wie H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> und SnCl<sub>2</sub> hergestellt [125]. Anhand dieser Untersuchungen fanden die Autoren heraus, dass eine lineare Abhängigkeit zwischen der Selektivität und dem Dotierungsanteil der zweiten Komponente nicht festzustellen ist. Für die bessere Selektivität wurde auf eine optimale Pt-Sn-Oberflächenzusammensetzung hingewiesen, die von System zu System unterschiedlich sein kann. Ähnliche Ergebnisse wurden auch bei der Dehydrierung von Cyclohexan zum Benzol beobachtet. Es wurde dabei festgestellt, dass nur die Präsenz von Kupfer auf Nickel-Katalysator der entscheidende Faktor ist und nicht der Cu-Anteil.

Die monokline Modifikation des Zirkoniumdioxids dotiert mit seltenen Metallen wie La, Nd oder Sm erhöht die katalytisch wirksame Oberfläche sowie die thermische Stabilität des ZrO<sub>2</sub>-Trägers und ermöglicht dadurch den Einsatz des Katalysators in höheren

Temperaturbereichen [144]. Zirkoniumdioxid wird auch häufig mit einem weiteren Metallsalz, z.B. Al oder Ni, co-präzipitiert. Die homogen verteilte Bimetalltextur wird als Träger eingesetzt [149]. Eine Studie über Mo-ZrO<sub>2</sub> Bimetallkatalysator zeigt eine lineare Aktivitätssteigerung des Katalysators mit steigendem Molybdänanteil bis 3,5 Gew.-% bei der Hydrierung sowie bei der Oxidation.

Untersuchungen mit Ru-Sn/C Katalysatoren bei der Hydrierung von ungesättigten Aldehyden zeigen, dass hier die Selektivität des gewünschten Produkts durch die Variation der Sn-Konzentration beeinflusst werden kann [127]. Während der Präparation der Katalysatoren wurde der Anteil an Ru bei 2 Gew.-% gehalten und an Sn von 0 bis 2 % variiert. Die Aufbringung der Metalle auf dem Träger erfolgt durch eine co-Imprägnierung mit einer RuCl<sub>3</sub>- und SnCl<sub>2</sub>- Metallsalzmischung auf Aktivkohleträger. Ähnliche Ergebnisse werden bei der Hydrierung von Zimtsäurealdehyd mit FeCl<sub>3</sub>, SnCl<sub>4</sub> oder GeCl<sub>4</sub> behandelten Pt/C- und Pt/Nylon-Katalysatoren von Galvagno et al. berichtet [128]. Allerdings wurde hier das Zweitmetall als solches nicht auf dem Katalysator angebracht, sondern nur mit dessen Salzen unter Wasserstoff behandelt. Dieses Ergebnis widerspricht dem oben erwähnten Befund mit Pt-Sn/SiO<sub>2</sub> Katalysatoren. Es wurden mit weiteren Alkali- und Erdalkali-Metallsalzen (NaCl, CaCl<sub>2</sub>) sowie mit AlCl<sub>3</sub> Untersuchungen durchgeführt, jedoch ohne besonderen Einflüsse auf die Reaktion zu beobachten.

Angelici et al. berichten von einem neuartigen Rh-S/Pd-SiO<sub>2</sub> Katalysator, der eine verbesserte Aktivität sowie Lebensdauer bei der Reduktion von Toluol aufweist [129]. Weiterhin spricht man hier über bessere Resultate bei milden Reaktionsbedingungen und über einen synergistischen Effekt durch die zweite Komponente. Dabei handelt es sich um eine Art Anbindung von weiteren Metallkomplexen auf Edelmetallkatalysatoren (Tethered complex on supported metal; TCSM).

Bei der selektiven Hydrierung von Acetylen zu Ethylen wird ein Pd-Sn-Bimetallkatalysator in Kombination mit Metallfluoriden verwendet [130]. In neueren Arbeiten wurden Pd-Bimetallkatalysatoren bei der Hydrierung von gesättigten und ungesättigten Aldehyden untersucht [163]. Die Variationsbreite der katalytischen Eigenschaften der Edelmetalle und der Einfluss von Legierungselementen sind abschließend an einigen technischen Beispielen in Tabelle 3-4 aufgeführt [106, 164].

Tab. 3-4: Änderung der katalytischen Eigenschaften der Platingruppenmetalle durch Zusatz-metalle [106, 164].

Basis-metall	Zusatz-metall	Reaktion	Effekt des Zusatzes
Pt	5-20 % Rh	Ammoniak-Oxidation	Erhöhung der NO-Ausbeute, geringere Pt-Verluste
Ag	Au	Ethylen-Oxidation	Selektivität der Ethylenoxid-Bildung verbessert
Ag	10 % Au	Cumol-Oxidation	Bildungsgeschwindigkeit des Cumolhydroperoxids erhöht
Pt	Ge, Sn, In, Ga	Dehydrierung und Hydro-cracken von Alkanen	Verlängerung des Lebensdauer durch verminderte Kohlenstoff-Ablagerung
Pt	Sn+Re	Dehydrocyclisierung und Aromatisierung von Alkanen	Erhöhung der Aktivität und Katalysatorstabilität
Pt	Pb, Cu	Dehydrocyclisierung und Aromatisierung von Alkanen	Effektivität bei der Aromatisierung
Pt, Pd, Ir	Au	Oxidative Dehydrierung von Alkanen, <i>n</i> -Buten zu Butadien, Methanol zu Formaldehyd	Verbesserung der Selektivität
Ir	Au (Ag, Cu)	Hydroforming von Alkanen und Cycloalkanen	Hohe Aromaten-Ausbeuten
Pd	Sn, Zn, Pb	Selektive Hydrierung von Alkinen zu Alkenen	

### 3.4. Reduktive Aminierungsreaktionen

Durch die reduktive Aminierung mit einfachen Aminierungsreagenzien wie Hydrazin oder Ammoniak erhält man eine definierte Produktzusammensetzung im Gegensatz zu langkettigeren n-Alkylaminen, die zu einem komplexen Produktgemisch führen können. Die Ursache liegt in den zahlreichen möglichen Folge- und Nebenreaktionen. Die wichtigste Nebenreaktion sind Direkthydrierung, die Hydrierung von Zucker zu Polyolen, die Aminierung und Direkthydrierung von Spaltprodukten und die mehrfache Alkylierung der gebildeten Produktamine.

Bei manchen Versuchsanordnungen sind mit einem Zuckerüberschuss mehrfach alkylierte symmetrische sekundäre oder tertiäre Aminverbindungen nachgewiesen worden [79]. Eine mehrfache Alkylierung der Amine kann durch einen Überschuss an Aminierungsreagenz in der Regel unterdrückt werden. Allerdings bleibt bei dieser Methode ein störender Restamingehalt im Produktgemisch und ist im Hinblick auf das Anwendungspotential nicht erwünscht.

Um den Reinigungsaufwand des Produkts gering zu halten, müssen an die Reaktionsführung hohe Ansprüche bezüglich Ausbeute und Umsatz gestellt werden. Die Hauptkonkurrenzreaktion, die Hydrierung des Zuckers zum entsprechenden Alkohol, konnte bisher unter normalen Reaktionsbedingungen<sup>4</sup> nicht vollständig vermieden werden. Die in der Literatur erwähnte langsamere Hydrierung des Zuckers zum Alkohol in Anwesenheit eines Amins kann bei der Reaktionsführung vorteilhaft sein [66]. Es wurde in der Literatur darauf hingewiesen, dass durch eine separat durchgeführte Vorreaktion (Osylaminreaktion) diese unerwünschten Hydrierprodukte zum Teil unterdrückt werden können und dadurch die Selektivität bezüglich des Produktamins positiv beeinflusst werden kann [67]. Jedoch sind die Notwendigkeit bzw. die Vorteile einer vorgelagerten Osylaminreaktion bisher nicht eindeutig nachgewiesen worden.

Eine weitere Variante der Reaktionsführung mit den Vorstufen der Carbonylverbindung oder des Amins ist auch in der Literatur zu finden [43, 68]. Als Ausgangsprodukte eignen sich dabei Alkohole und die Nitroverbindungen und werden im Laufe der Reaktion zum Amin und

---

<sup>4</sup>: Eine genaue Beschreibung der Reaktionsführung und die zugehörige Bedingungen sind in den Kapiteln Experimenteller Teil (4.4) und Anhang (8.6) zu finden.

Aldehyd bzw. Keton umgesetzt. Diese werden in dem erwähnten Reaktionsverlauf zum Osylamin und anschließend zum Endprodukt hydriert.

Gallas und Earlbach beschreiben eine weitere Methode der reduktiven Aminierung unter relativ milden Bedingungen. Eine Mischung aus einer wässrigen oder wässrig/alkoholischen Lösung des Monoalkylamins und eine wässrige Lösung des Zuckers (Glucose) werden in einen vortemperierten und unter Wasserstoffdruck stehenden Statikmischer eingedrückt und maximal fünf Minuten unter Turbulenz gehalten. Diese Lösung wird anschließend in den Hydrierautoklaven bei 50 bis 80 °C und 4 bis 8 MPa Wasserstoffdruck mit Raney-Nickel Suspensionskatalysator je nach Reaktionspartnern maximal bis fünf Stunden hydriert [60]. Die Autoren behaupten, mit dieser Methode eine hohe Ausbeute, hohe Umsätze, eine bessere Farbqualität des Produkts und einen sehr niedrigen Anteil an Nebenprodukten erreicht zu haben.

### **3.4.1. Aufarbeitung der Produkte**

Die Aufarbeitung der Reaktionsmischung aus der reduktiver Aminierung ist insofern schwierig, da sich neben dem Hauptprodukt eine große Anzahl von Folge- und Spaltprodukten, die zum Teil nicht identifiziert worden sind, in der Reaktionslösung befindet. Außerdem verhindert die lösungsvermittelnde Eigenschaft der Tenside die Anwendung gängiger Trennungsmethoden. Die im Rohprodukt befindlichen geringen Anteile nicht umgesetzter Edukte sowie hydrierte Polyole können durch Säulenchromatographie entfernt werden [30, 101].

In der Literatur wird eine Methode für die Aufarbeitung durch Ausfällung erwähnt [101]. Dabei wird das vom Zucker und Polyol befreite Eluat bis zu einer öligen Lösung im Vakuum eingengt und wahlweise mit Methanol, Aceton oder Ether ausgefällt. Die Wahl des Fällungsmittels richtet sich nach der Art der Edukte.

Eine dritte Möglichkeit ist die Extraktion kombiniert mit der Wasserdampfdestillation zur Entfernung von Aminsuren [78]. Als Extraktionsmittel werden Cyclohexan, Hexan, Toluol, Chloroform sowie verschiedene Ether vorgeschlagen. Diese Methode ist durch die Emulsionsbildung der Produktmischung nicht gut anwendbar.

## 4. Experimenteller Teil

### 4.1. Versuchsanlagen

Für die kinetische Untersuchung der reduktiven Aminierung von Isomaltulose mit Dodecylamin wurden zwei diskontinuierlich betriebene Hydrieranlagen herangezogen (Hold-up 1 Liter). Für Scale-up Versuche und Bemusterungen stand ein 7,5 Liter Autoklav zur Verfügung. Alle drei Hochdruckreaktoren sind von der Fa. Ernst Haage, Mühlheim an der Ruhr entsprechend der Anforderungen einer Dreiphasenreaktion im explosiven Bereich konzipiert.

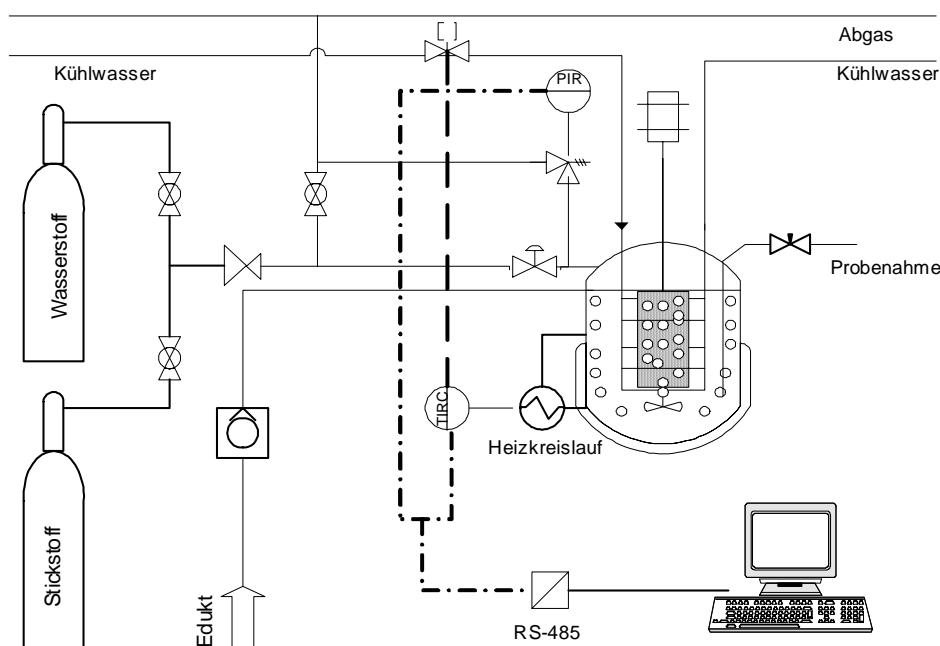


Abb.4-1: Schematische Darstellung eines Hochdruckreaktors für die reduktive Aminierung mit Wasserstoff.

Die Reaktoren, bestehend aus hochwertigem Edelstahl, sind für einen maximalen Betriebsdruck von 25 MPa und eine Betriebstemperatur von 150 °C ausgelegt. Ein voreinstellbares Sicherheitsventil verhindert die Entwicklung eines Überdrucks im Reaktor. Im Fall eines Temperaturanstiegs wirkt eine im Reaktorinneren angebrachte Kühlschlange, welche über ein Magnetventil angesteuert wird, gegen eine Überhitzung. Ein magnetgekoppeltes stufenloses Rührelement fungiert als Begasungsrohr und sorgt für eine optimale Gasverteilung im Reaktor. Die Rührgeschwindigkeit kann zwischen 0 und 1860 Upm gewählt werden. Die Probenahme während der Reaktion erfolgt über eine mit einem

Sintermetallfilter (7 $\mu$ m, Nupro) versehenen Kapillare mit Dosierventil. Der abnehmbare Katalysatorkorb ermöglicht den Einsatz von Suspensions- als auch den von Festbettkatalysatoren.

Die Temperierung des 1 Liter Autoklaven im Labor erfolgt mit einem programmierbaren elektrischen Heizsystem. Dabei übermitteln zwei Fe-CuNi-Typ(L)-Thermoelemente die Reaktortemperatur und ein 1-Kanal Prozessregler der Fa. Dold übernimmt die Temperaturregelung. Die Protokollführung erfolgt über einen PC, der über eine RS-485 Schnittstelle angeschlossen ist und der Protokoll-Software Doldview. Der Reaktordruck wird mit einem Manometer abgelesen und manuell eingestellt.

Die Temperierung der beiden Doppelmantelreaktoren im Technikum (1 und 7,5 Liter) erfolgt über einen Wärmetauscher mit angeschlossenen sekundären Heizkreisläufen. Der Druck und die Temperatur werden jeweils durch im Reaktor eingebrachte Sensoren gemessen und über ein halbautomatisches Prozessleitsystem kontrolliert. Die Heizrate und die Grenztemperaturen werden mit Hilfe eines stufenlosen Samson-Ventils geregelt. Der Gaseinlass bzw. -auslass und damit auch der Reaktordruck werden über zwei pneumatische Ventile der Fa. Kämmer geregelt. Ein schematischer Aufbau der Hydrieranlagen im Technikum ist im Abschnitt 8.3 zu sehen.

## 4.2. Analytik

Schüttenhelm entwickelte für die Erfassung und Charakterisierung der Komponenten der reduktiven Aminierung eine Analysemethode mittels Reversed-Phase-HPLC [30]. Es gelang Cartarius und Krause in den folgenden Jahren durch Variation des Elutionsmittels und der Trennsäule diese Analysemethode zu ergänzen [67, 78]. Der Kern dieser HPLC-Methode war eine Zorbax, RP-C-18 Säule. Das spezifische Eluent setzt sich wie folgt zusammen: 40 Vol.-% Acetonitril, 10 Vol.-% Methanol und 50 Vol.-% Phosphatpuffer. Der Phosphatpuffer besteht aus 6,66 g/l  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  und 7 ml/l  $\text{NEt}_3$ , anschließend wird das Ganze mit einer 85 %-igen  $\text{H}_3\text{PO}_4$ -Säure auf einen pH-Wert von 3,0 gebracht. Ein Differenzbrechungsindex-Detektor (RI-Detector) wurde für die Erfassung der Komponenten ausgewählt.

Allerdings konnte mit dieser Methode bisher nur das aminierte Hauptprodukt sowie einige wenige Nebenprodukte und das Edukt *n*-Dodecylamin erfasst werden. Die Abbildung 4-2

zeigt ein mit dieser Analysemethode aufgenommenes Chromatogramm einer reduktiven Aminierungsprobe [157]. Zucker und Zuckeralkohole konnten mit dieser Methode nicht erfasst werden. Außerdem erschweren die schlechte Auflösung und die relativ großen Tailing-Effekte die Auswertung der Chromatogramme.

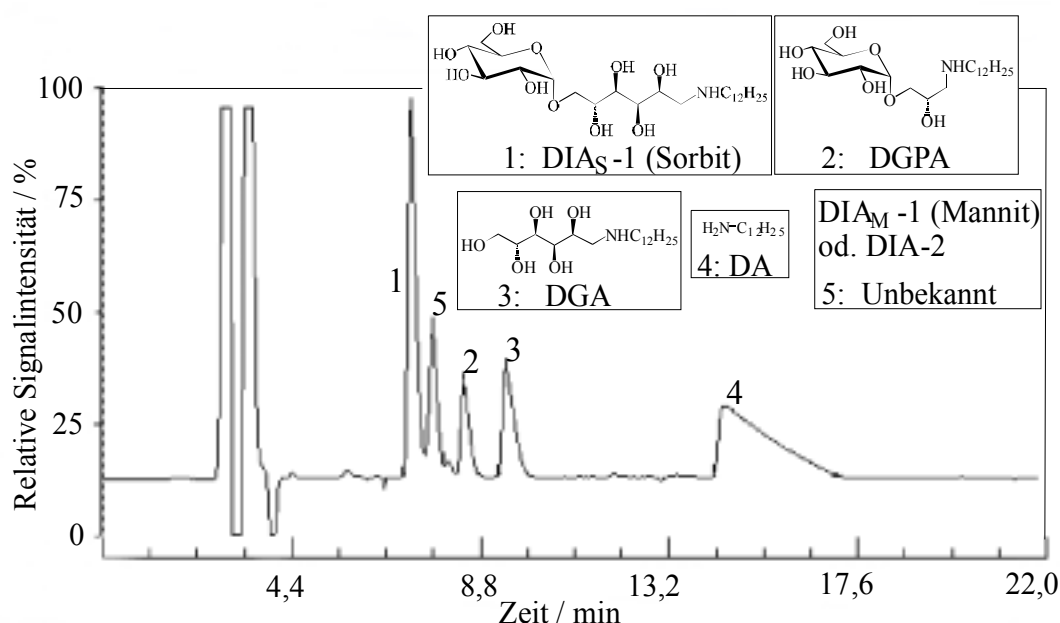


Abb. 4-2: Charakteristisches Chromatogramm einer reduktiven Aminierungsprobe mittels HPLC [157].

Aus dem abgebildeten Chromatogramm ist zu erkennen, dass die Trennleistung dieser Methode für die Auswertung der Ergebnisse unzureichend ist. Der Tailing-Effekt des Dodecylamin-Peaks erlaubt keine quantitative Aussage zum zeitlichen Konzentrationsablauf des Amins. Bei der Auswertung der Chromatogramme wurde ein wesentlich größerer unbekannter Peak (5) zu einem der Isomere des *n*-Dodecyl-isomaltamins auf Grund der theoretischen Zusammenhänge zwischen Strukturmerkmalen und Retentionszeit zugeordnet. Diese Schlussfolgerung konnte jedoch analytisch bisher nicht belegt werden [30, 67, 78]. Bedingt durch die Analysenfehler bleiben die Erkenntnisse über die Produktzusammensetzung und anschließende kinetische Berechnungen mangelhaft.

Eine weitere HPLC-Methode, die in einer parallel durchgeführten Arbeit<sup>5</sup> für die Zuckeranalytik entwickelt wurde, erlaubt die Identifizierung einiger Polyalkohole der reduktiven Aminierung [152, 171]. Mittels dieser Methode könnte man die

<sup>5</sup>: „Die Isolierung von Kohlenhydratcarbonsäuren aus wässrigen Lösungen“ [171].



Komponentenpaare Isomaltulose/Isomaltose, Glycerinaldehyd/Dihydroxyaceton sowie das Epimerengemisch aus Glycopyranosyl-D-mannit und –sorbit jeweils als ein Peak detektiert. Weiterhin konnte Glucose und Glycerin in dieser Analytik genau charakterisiert werden. Durch Kombination dieser beiden HPLC-Methoden waren zusätzliche Informationen zur Kinetik möglich. Jedoch erlaubt diese Analytik keinen Einblick in das Isomerisierungsverhalten von Isomaltulose und in den Reaktionsmechanismus der reduktiven Aminierung.

#### 4.2.1. GC-Analyse

Im Hinblick auf diese Problematik wurde im Rahmen dieser Arbeit eine gaschromatographische Methode entwickelt. Die Hauptprobleme stellten dabei die Unterschiede im Löslichkeitsverhalten der Amin- und Kohlenhydratverbindungen und die nicht-flüchtigen Komponenten im Reaktionsgemisch dar.

Die Grundlage für die neue Methode stellt eine bestehende Gaschromatographische-Analyse für Zucker und Zuckeralkohole dar [153]. Durch die Integration der Analyse von Aminopolyolen (aminierten Kohlenhydrate) in die bestehende Zuckeranalyse wurde das Spektrum von identifizierbaren Komponenten im Produktgemisch erheblich verbessert. Um dieses Ziel zu erreichen, mussten die als nicht flüchtig und nicht stabil geltenden Hydroxy- und Aminoverbindungen durch eine gezielte Derivatisierung in flüchtige und stabile Verbindungen überführt werden.

Im Anbetracht dieser Aufgabe wurden verschiedene Derivatvisierungsmethoden untersucht. Die in der Analytik der Kohlenhydratchemie als Standard-Methode geltende Silylierung konnte für die Aminverbindungen mit relativ geringem Aufwand angepasst werden. Die Acetylierung stellte eine analoge Derivatisierung zur Silylierung dar, Kosten- und Zeitaufwand sind aber größer als bei der Silylierung. Die Permethylierung mit Methyiodid (bzw. mit deuteriertem Methyiodid) ist für die Strukturaufklärung der Verbindungen herangezogen, aber wegen der gesundheitsschädigenden Eigenschaften des Methylierungsmittels nicht als Standardmethode angewendet worden. In den folgenden Abschnitten werden die Derivatisierung bzw. die Probenvorbereitung, die Charakterisierung und Auswertung der Ergebnisse eingehend erläutert.



nur in einem kleineren Zeitfenster (6–13 Minuten) detektiert. Die unzureichende Trennleistung und schlechte Auflösung bei dieser Methode erschwerte die Auswertung und Interpretation der Chromatogramme.

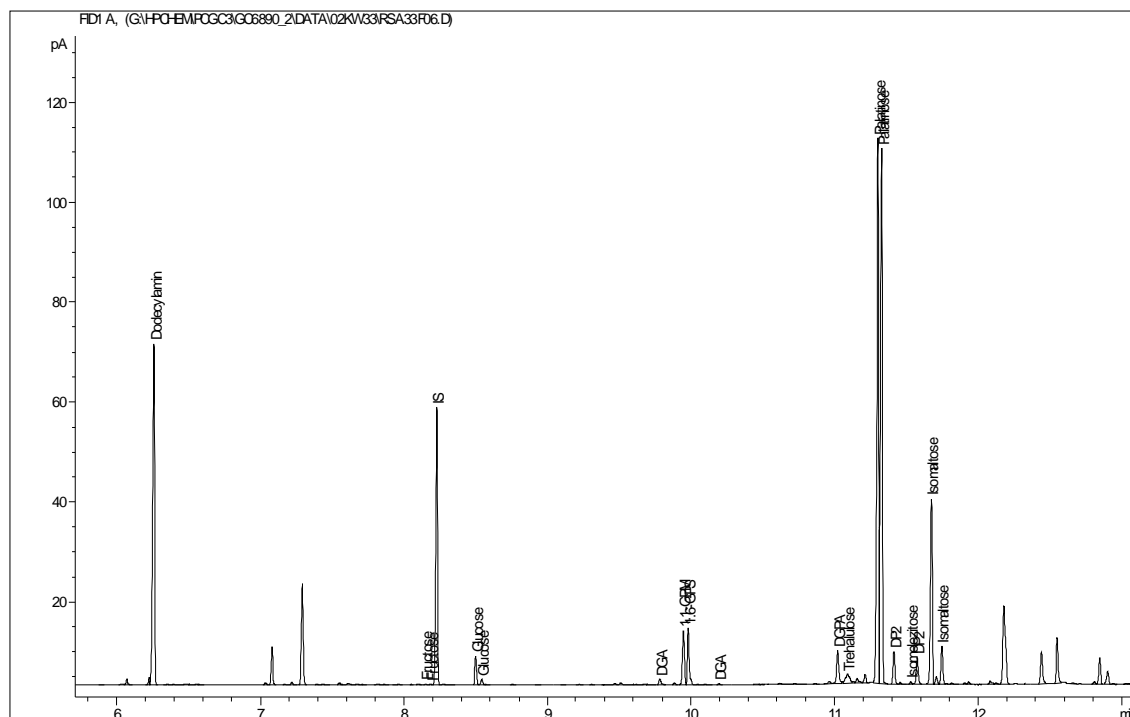


Abb. 4-4: Chromatogramm von einem Produktgemisch der reduktiven Aminierung nach der Silylierung (ohne Oximierung).

Durch eine Erweiterung der Derivatisierung mit einer Oximierung, konnte die Trennleistung der Methode wesentlich verbessert werden. Die verbesserte Trennung bewirkt, dass der reduzierende Zucker durch die Umsetzung mit einem Oximierungsmittel in seiner offenkettigen Form fixiert wird und dadurch eine neue räumliche Anordnung und eine neue Stereochemie, *Z/E*-Isomere, annimmt. Die offenkettigen Moleküle und cyclischen Moleküle unterscheiden sich wesentlich in ihren Retentionszeiten.

Eine Oximierung der Proben mit *o*-Benzylhydroxylammoniumchlorid ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{ONH}_2\cdot\text{HCl}$ ) und anschließende Silylierung mit *N*-methyl-*N*-trimethylsilyl-trifluoroacetamid ( $\text{CF}_3\text{CON}(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ) brachte eine wesentliche Verbesserung in der Trennleistung. Durch diese Zweistufen-Derivatisierung wurde ermöglicht, dass eine große Zahl von Produkten chromatographisch erfasst wird. In Abbildung 4-5 ist das Chromatogramm eines Produktgemisches nach Oximierung und anschließender Silylierung zu sehen. Die gaschromatographische Analytik wurden mittels eines HP 6890 Series der Fa. Hewlett

Packard durchgeführt. Die Auswertung erfolgte über die integrierte Software HP-Chemstation.

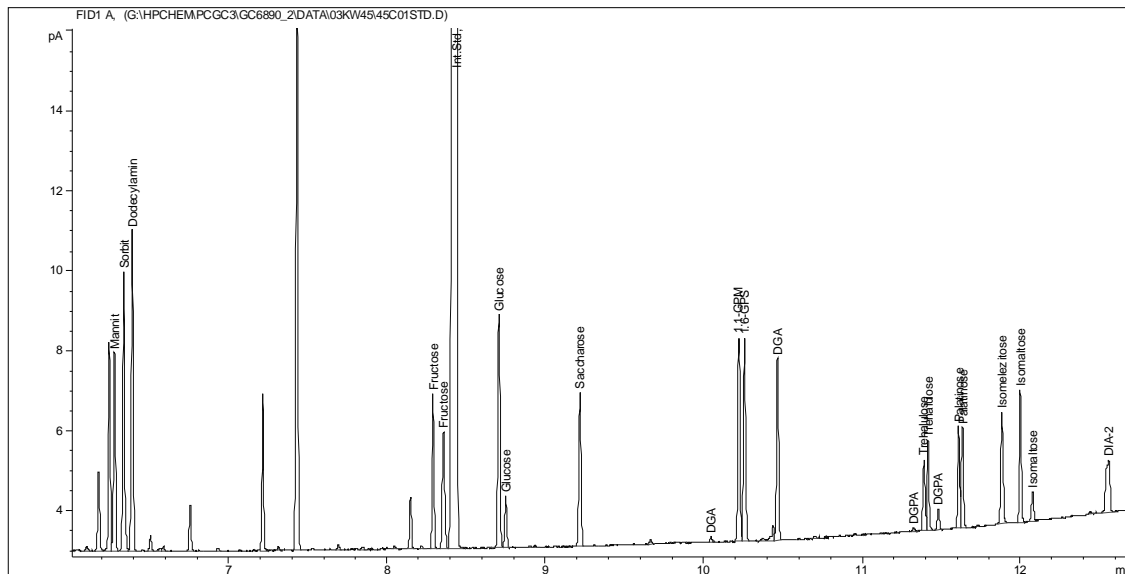


Abb. 4-5: Chromatogramm eines bei der reduktiven Aminierung anfallenden Produktgemischs nach Oximierung und Silylierung (Mischinjektion aus Referenzsubstanzen).

Nähere Betrachtung des Chromatogramms zeigt, dass einige Komponenten, hauptsächlich die reduzierenden Zucker, nur als Peakpaar erfasst werden. Auf Grund der Ungleichheit der Peaks kann dieser Effekt durch Stereoisomerie ausgeschlossen werden. Eine mögliche Erklärung liegt darin, dass die Derivatisierung der *Z/E*-Isomere unterschiedlich erfolgen muss. Das Derivatisierungsreagenz kann den Carbonylsauerstoff von zwei Seiten angreifen (s. Abbildung 4-6). Sind beide Seiten gleichermaßen für diese Reaktion verhindert bzw. begünstigt, so entstehen zwei gleiche Peaks, wie im Fall von Ketosen zu erwarten ist. Bei den Aldosen, bei denen eine Angriffsstelle stereochemisch günstiger als die andere vorliegt, resultiert ein ungleiches Peakpaar. Das unterschiedliche Verhalten von Kohlenhydraten bei der Silylierung ist anhand der Beispiele Isomaltulose und Glucose in Abbildung 4-6 dargestellt.

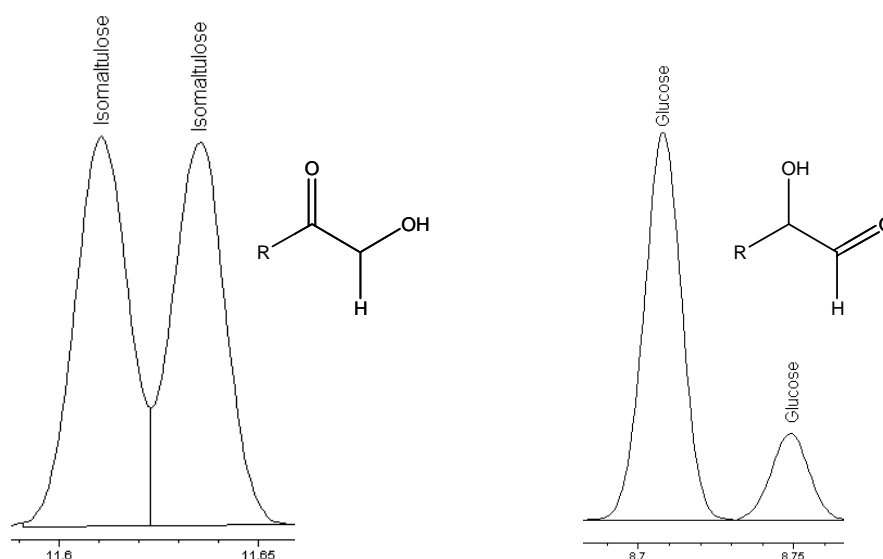


Abb. 4-6: Erscheinung von gleichem und ungleichem Peakpaar für Zucker.

Für das Hauptprodukt DIA sind in den früheren Arbeiten, in denen die Analysen ausschließlich mittels HPLC durchgeführt wurden, mehrere Peaks zugeordnet worden. Die Zuordnung erfolgte anhand der chromatographischen Grundlagen, die auf den Zusammenhang zwischen Molekularstruktur und Retentionszeiten basieren [67, 78]. Es wurde in diesen Arbeiten nachgewiesen, dass das Produktgemisch zum größten Teil aus dem Sorbit-Epimer des Dodecylamin-1 (DIAs-1) besteht [78]. Bei der GC-Analytik wurde ein ähnliches Peakmuster für Dodecylisomaltamin beobachtet. Anhand von Untersuchungen mittels Kernresonanzspektroskopie und Massenspektrometrie konnte nachgewiesen werden, dass solche Peakauflösung und Peakmuster auf Strukturisomeren von Dodecylisomaltamin zurückzuführen ist.

Für die GC/MS- und NMR-Untersuchungen wurden reine DIAs-1 und DIA-2 Isomere präparativ hergestellt. Um reines DIAs-1 bzw. DIA-2 als Referenzsubstanzen zu erhalten, wurden unterschiedliche Reaktionsführungen und aufwendige Trennmethoden angewendet. Die Synthese und präparative Herstellung dieser Isomere ist in Abschnitten 4.2.1.3 und 8.5 ausführlich behandelt.

Das Aminprodukt DGPA, welches durch reduktive Aminierung des C<sub>9</sub>-Fragments der Isomaltulose entsteht, ist präparativ nicht zugänglich. Jedoch konnte dieses Amin mittels GC-MS ermittelt und in die GC-Methode integriert werden. Die Auswertung des DGPA in der Gaschromatographie konnte aufgrund der fehlenden Referenzsubstanz nur durch eine theoretische Annäherung des Referenzfaktors errechnet werden.

#### 4.2.1.3. Synthesewege für die Herstellung von DIA-Isomere

Für die Präparation der *n*-Dodecylamin-Isomeren sind neben Standard-Verfahren (Isomaltulose/Dodecylamin: 1,5 (mol/mol); Osylaminreaktion 1h; Hydrierung 15 MPa 50 °C 24h) zwei weitere Reaktionswege denkbar:

1. Reduktive Aminierung mit Isomaltulose zur Darstellung von DIAs-1
2. Doppelte reduktive Aminierung von Isomaltulose zur Darstellung von DIA-2

Isomaltulose stand nur als ein Gemisch mit Isomaltulose und mit einer Reinheit von 83 % für die Reaktion zur Verfügung. Die reduktive Aminierung dieses Ausgangsprodukts führte zu einem Produktgemisch bestehend aus DIAs-1 und Spuren vom DIA-2.

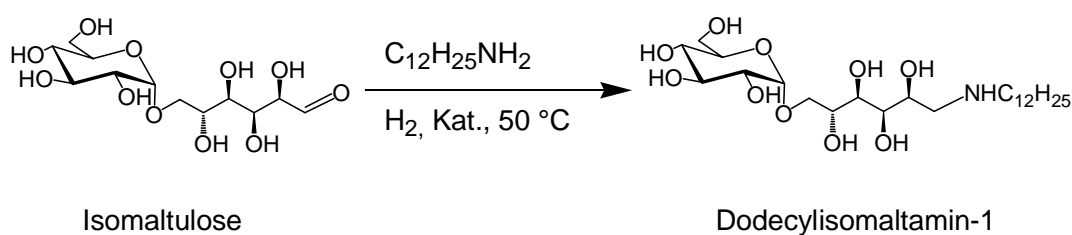


Abb. 4-7: Reaktionsschema für die Synthese von DIAs-1 aus Isomaltulose.

Das DIA-2 Isomer kann dagegen durch eine doppelte reduktive Aminierung von Isomaltulose erhalten werden. Im ersten Schritt wurde Isomaltulose mit Hydrazinhydrat in das Monoaminomonodesoxy(glycosyl)alditol-2, (Isomaltamin-2 genannt), überführt. In einem zweiten Schritt erhält man durch Alkylierung vom Isomaltamin-2 mit Dodecylaldehyd das Dodecylisomaltamin-2 (DIA-2).

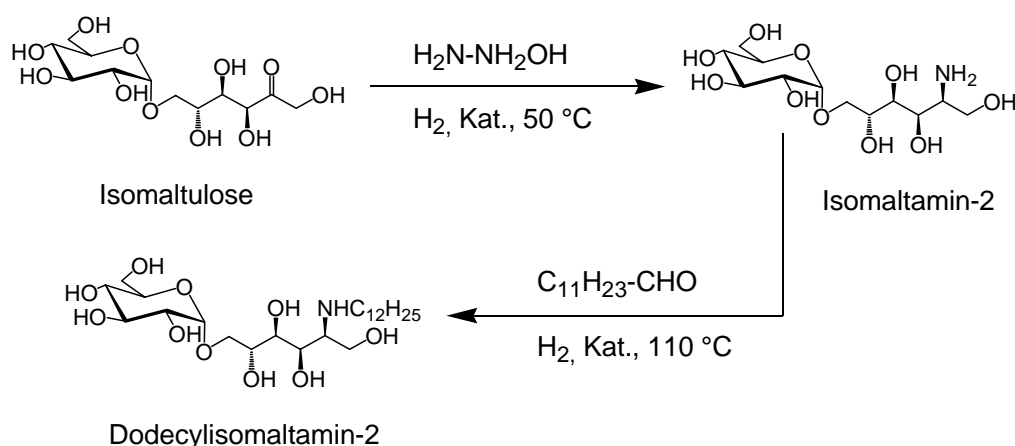


Abb.4-8: Reaktionsschema für die Synthese von DIA-2 mit zweistufiger reduktiven Aminierung.

Die strukturelle Aufklärung dieser Verbindungen wurde mittels NMR- ( $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR sowie  $^{13}\text{C}$ -DEPT, H/H-COSY und H/C-HSQC) und GC/MS-Untersuchungen mit Silyl- und Methyl- sowie deuterierten Methylderivaten durchgeführt.

#### 4.2.1.3.1. Isolierung des Produkts

Zur Isolierung des Aminprodukts nach der Reaktion wurde eine Kombination von Extraktion und Säulenchromatographie angewendet. Mit dieser Methode wurden die Produktgemische aus reduktiver Aminierung von Isomaltulose mit *n*-Dodecylamin mit weniger als 0,6 % Restamingehalt in Kilogrammmaßstab hergestellt. Die Reaktionsführung und die Aufarbeitung des Produktgemisches sind im Abschnitt 8.7 ausführlich behandelt.

#### 4.2.1.4. Kalibrierung, Probenvorbereitung und Auswertung

Die rechnergestützte Auswertung der Chromatogramme erfolgt mit der Nutzung von Kalibriergeraden der jeweiliger Substanzen und einem, der Probe zugesetzten, Internen Standard (Phenyl- $\beta$ -D-glucopyranosid). Der Interne-Standard (IS) ist eine hochreine chemische Substanz, die eine quantitative und qualitative Kontrolle der Analyse ermöglicht. Durch die Verwendung von einem IS kann der eventuelle Messfehler, der durch die mangelhafte Probenqualität oder Probenvorbereitung entstehen kann, eliminiert werden.

Die Kalibrierung von Referenzsubstanzen beziehen sich auf die wasserfreien Verbindungen. Die Wassergehalte der Referenzsubstanzen wurden mittels Karl-Fischer-Titration ermittelt (z.B. Wassergehalt von 1,1-GPM: ca. 9,5 %). Bei der Kalibrierung wurde darauf geachtet,

dass die Kalibrierbereiche den Konzentrationen der jeweiligen Komponenten in den realen Proben entsprechen.

#### 4.2.1.5. Durchführung der Bestimmung

##### 4.2.1.5.1. Bedingungen für Gaschromatographie:

Säule: Fused Silica HT-8 (non polar)  
(Länge: 10 m, Innendurchmesser: 0,10 mm, Filmdicke 0,10 µm)  
Injektor: PTV (Programmable Temperature Vaporizer)  
105 °C (0,1 min), 490 °C/min auf 350 °C  
Injektionsvolumen: 1,0 µl  
Splitverhältnis: 1 : 25  
Temperatur Programm: 100 °C (1 min); 20 °C/min auf 360 °C  
Trärgas: Helium 4.6  
Flußrate: 0,3 ml/min (constant flow)  
Detector: FID (Flame Ionisation Detector)

##### 4.2.1.5.2. Auswertung und Berechnung

Die quantitative Auswertung erfolgt durch den Vergleich der Peakflächen unter Verwendung des zugesetzten Internen Standards. Die Gehalte der einzelnen Komponenten  $w_i$  in der Probe werden mit dem HP-Chemstation Auswertungsprogramm wie folgt berechnet:

$$w_i = \frac{a_i \cdot m_s}{F_i \cdot a_s \cdot m_{\text{Probe}}} \cdot 100 \quad (\text{g Komponente } i / 100 \text{ g Probe})$$

mit:

$a_i$  = Peakfläche der Komponente  $i$  ( $\mu\text{V} \cdot \text{s}$ )

$a_s$  = Peakfläche des internen Standards ( $\mu\text{V} \cdot \text{s}$ )

$m_s$  = Einwaage des internen Standards (mg TS<sup>6</sup>)

$m_{\text{Probe}}$  = Einwaage der Probe (mg TS)

---

<sup>6</sup>: TS: Trockensubstanzgehalt



Die Responsefaktoren werden aus den Standard-Chromatogrammen ermittelt (Kalibrierung):

$F_i$  = relativer Responsefaktor  $f_i/f_s$

$f_i$  = Responsefaktor für Komponente i:

$$f_i = (a_i/m_i) * (100/Q_i)$$

$f_s$  = Responsefaktor des internen Standards:

$$f_s = (a_s/m_s) * (100/Q_s)$$

$Q_i$  = Reinheit der Komponente i in %

$m_i, m_s$  = Einwaage der Komponente i bzw. der internen Standarde in der Kalibrierlösung (in mg TS).

In den Tabellen 4-1 und 4-2 sind jeweils die Aminopolyole und Polyalkohole, die unter den genannten Bedingungen detektiert wurden und mit zugehörigen Retentionszeiten (Richtwerte) angegeben. Es wurde festgestellt, dass eine gewisse Verschiebung in den Retentionszeiten je nach Säulenalterung auftreten kann, aber die Reihenfolge der Detektion und die Zeitintervalle zwischen den Komponenten blieben unverändert. Die große Zahl von detektierbaren Substanzen und die hohe Trennleistung (Peaksymmetrie und Auflösung) wie in dem detaillierten Chromatogramm im Anhang 8.4.3 zu sehen ist, verdeutlichen die Effizienz der neuen GC-Analyse.

Tab. 4-1: Mit GC analysierbare Aminopolyole und die Retentionszeiten (Richtwert):

Substanz	Retentionszeit /Min.
DA	6,40
DGA	10,06 und 10,48
DGPA	11,34 und 11,50
DIA-1	12,68 bis 14,28 (Bereich)
DIA-2	12,57

Tab. 4-1: Mit GC analysierbare Polyole und die Retentionszeiten (Richtwert).

Substanz	Retentionszeit /Min.
D-Glycerin	2,64
D-Mannit	6,29
D-Sorbit	6,34
D-Fructose (Z/E-Isomere)	8,30 und 8,36
D-Glucose (Z/E-Isomere)	8,72 und 8,79
Saccharose	9,23
1,1-GPM	10,25
1,6-GPS	10,28
Trehalulose (Z/E-Isomere)	11,41 und 11,43
Isomaltulose (Z/E-Isomere)	11,63 und 11,65
Isomelezitose	11,89
DP-2	11,75 und 11,92
Isomaltose (Z/E-Isomere)	12,02 und 12,10

Während für der reduzierenden Zucker wegen der Peakpaare zwei Retentionszeiten erscheinen, wird für Aminopolyole zum Teil ein gesamter Bereich (DIA) angegeben, da mehrere Peaks für Isomere detektiert werden (s. Abschnitt 4.2.1.2). Der Interne-Standard Phenyl-β-D-glucopyranosid wird bei ca. 8,4 Min. eluiert.

Um die Zuverlässigkeit der Kalibrierfunktion bezüglich des Dodecylamins und des Dodecylisomaltamins zu überprüfen, wurde eine Regressionsanalyse durchgeführt. Die Analyse der Kohlenhydrate basiert auf einer Methode, die dem Qualitätskontroll-Systems der Südzucker AG unterliegt [153]. Jedoch wurde die Isomaltulose als Vergleichsprobe in der statistischen Methode mit untersucht. Die Ergebnisse der Regressionsanalyse sind in der Abbildung 4-9 dargestellt. Um die Gültigkeit des Messbereichs zur überprüfen, wurden Korrelationskoeffizient<sup>7</sup>  $r$  und Bestimmtheitsmaß  $r^2$  bestimmt [184]. Die errechneten Werte für Korrelationskoeffizient deuten auf eine hohe lineare Abhängigkeit zwischen

$$^7: \text{Korrelationskoeffizient } r = \frac{\sum [m_i - \bar{m}] \cdot (a_i - \bar{a})}{\sqrt{\sum (m_i - \bar{m})^2 \cdot \sum (a_i - \bar{a})^2}}$$

$m_i$  : Konzentrationswert,  $\bar{m}$  : Mittelwert der Konzentrationswerte

$a_i$  : Peakfläche,  $\bar{a}$  : Mittelwert der Peakflächenwerte.

Konzentrationswerten und Peakfläche und damit eine hohe Zuverlässigkeit der Analysemethode.

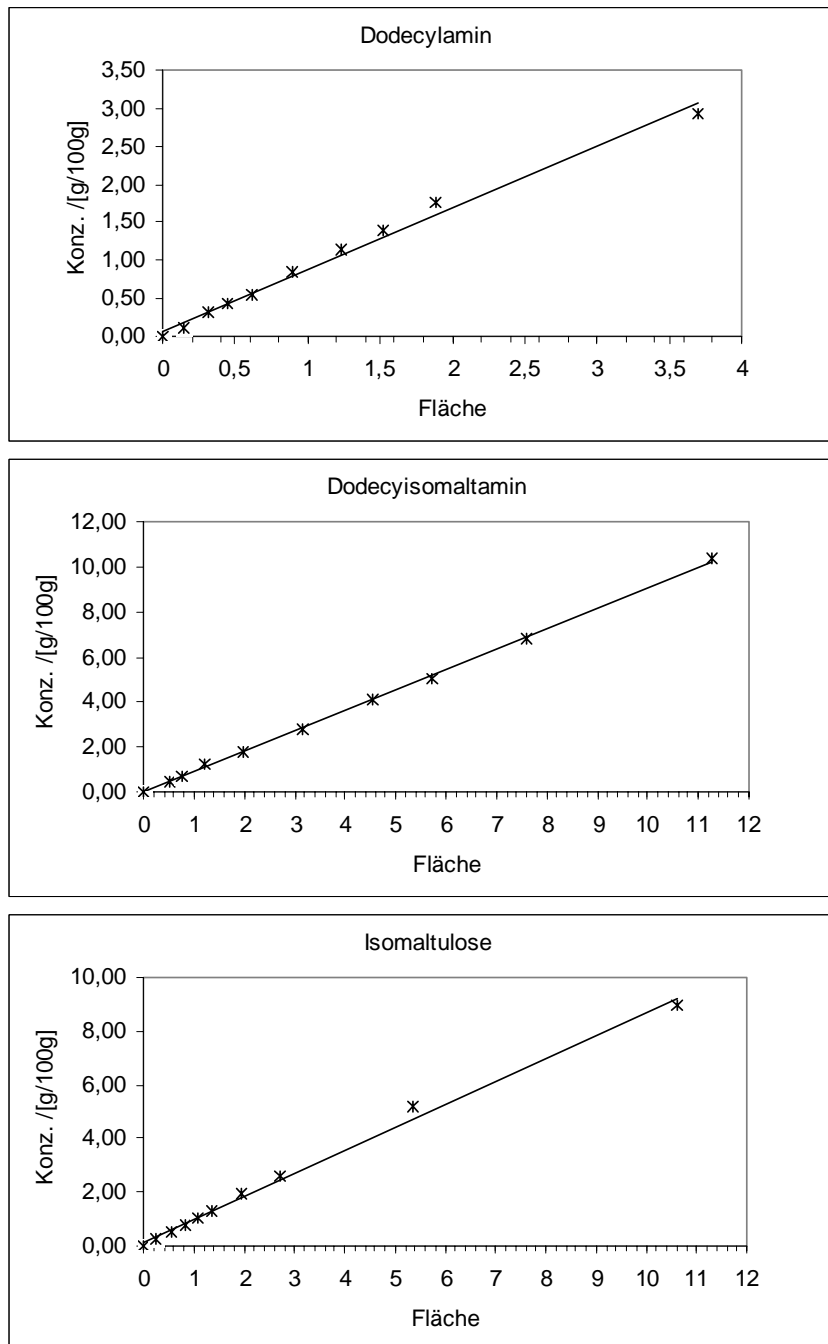


Abb. 4-9: Regressionsanalyse zur Bewertung der Analysemethode. Aus den Regressionsgeraden wurden Korrelationskoeffizient  $r$  und Bestimmtheitsmaß  $r^2$  bestimmt.

### **4.3. Analytische Methoden zur Strukturaufklärung**

#### **4.3.1. Massenspektrometrie**

Der Vielfalt der Strukturisomere von Kohlenhydratverbindungen und der häufige Mangel an Referenzsubstanzen erschweren die chromatographische Analytik. In solchen Fällen können die Komponenten zum Teil mittels Massenspektrometrie ermittelt werden. Mit geringeren Substanzmengen kann man mit dieser Methode die relative Molekülmasse oder die Elementarzusammensetzung einer Verbindung ermitteln. Darüber hinaus werden häufig durch das Fragmentierungsmuster wichtige Informationen über die Struktur der Verbindungen gewonnen. Die Messungen mit Isotopen markierten Derivaten werden zusätzlich für die Strukturaufklärung herangezogen. Die Massenspektrometrie ist neben der NMR-Spektroskopie eine der wichtigsten Methoden bei der Strukturanalyse in der Kohlenhydratchemie [154]. Die GC/MS-Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit erfolgten mit einer GC Apparatur HP 5890 Series-II, gekoppelt mit dem Quadrupolmassenspektrometer HP5989 B der Fa. Hewlett Packard. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden im Abschnitt 5.1 diskutiert.

#### **4.3.2. NMR-Spektroskopie**

Zur Charakterisierung von Molekularstrukturen wurde neben der Massenspektrometrie die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie angewandt. Protonenspektren ( $^1\text{H}$ -NMR) sind meist aufgrund der komplizierten Signalaufspaltung bei Kohlenhydratderivaten nicht ausschlussreich. Die einzelnen  $^{13}\text{C}$ -Resonanzsignale ermöglichen dagegen übersichtliche Informationen über die Molekularstruktur, da die komplexe Signalmultiplizität infolge von Wasserstoffkopplungen mit der Breitbandentkopplung aufgehoben wird. Zur Unterscheidung von primären ( $\text{CH}_3$ ), sekundären ( $\text{CH}_2$ ), tertiären ( $\text{CH}$ ) und nichtwasserstofftragenden C-Atomen wurde die DEPT-Technik eingesetzt. Die Signalzuordnung erfolgte basierend auf Literaturangaben zu aminierten Produkten auf Kohlenhydratbasis [30]. Außerdem wurden zweidimensionale NMR-Methoden H/H-COSY und H/C-HSQC bei der Strukturaufklärung angewandt.

#### 4.4. Methodik und Wahl der Reaktionsbedingungen

Die Umsetzung wurde vorwiegend in zwei voneinander getrennten Schritten durchgeführt. Im Regelfall wurde der erste Schritt, die Osylaminreaktion, 1 h bei Raumtemperatur in einem 1 Liter Glassreaktor durchgeführt. In dem zweiten Schritt wurde diese Lösung in den mit dem Katalysator versehenen Hochdruckreaktor überführt, mit Stickstoff inertisiert und anschließend bei 50 °C und 15 MPa Wasserstoffdruck 24 h hydriert. Während bei der Hydrierung von Isomaltulose zu Isomalt die Erhöhung der Reaktionstemperatur einen erheblichen Einfluss auf Selektivität und Umsatz zeigt, wirkt sie sich bei der reduktiven Aminierung eher negativ aus. Bei niedrigeren Temperaturen ( $T < 50\text{ °C}$ ) ist die Reaktionsgeschwindigkeit erheblich kleiner und bei höheren Temperaturen wird bevorzugt die unerwünschte Maillard-Reaktion gefördert und die Desaktivierung des Katalysators initiiert.

Im Gegensatz zu den Suspensionskatalysatoren bleibt beim Einsatz von Festbettkatalysatoren das Volumen des Katalysators, bedingt durch den verwendeten Katalysatorkorb, unverändert. Dies bedeutet, dass die Masse des eingesetzten Katalysators in Abhängigkeit von der jeweiligen Schüttdichte des Katalysators nicht konstant bleibt. Dieser Faktor wurde aufgrund der unterschiedlichen Trägersubstanzen und des variierenden Anteils an aktiven Komponenten bei der Auswertung der Messergebnisse berücksichtigt.

Während alle Untersuchungen zur Testung der Katalysatoren unter gleichen Reaktionsbedingungen (Abschnitt 4.4.1) erfolgten, wurden die Bedingungen bei Experimenten zur Bestimmung der Kinetik sowie der Herstellung von Produktmustern den jeweiligen Aufgaben angepasst.

#### 4.4.1. Standardreaktionsbedingungen

##### Osylaminreaktion

Isomaltulose/Dodecylamin:	1,5 /(mol/mol)
Eduktkonzentration im Reaktor:	
Isomaltulose :	270 mmol/l (in VE-Wasser gelöst)
<i>n</i> -Dodecylamin:	180 mmol/l (in 2-Propanol gelöst)
Rührgeschwindigkeit :	700 Upm.
Reaktionsdauer :	1 h (unter atmosphärischen Bedingungen)
Reaktionstemperatur:	25 °C (Raumtemperatur)

##### Hydrierung

Wasserstoffdruck :	15 MPa
Rührgeschwindigkeit :	700 Upm.
Reaktionsdauer :	24 h
Reaktionstemperatur :	50 °C

## 4.5. Katalysatorauswahl

Bei den bisherigen Arbeiten zur reduktiven Aminierung von Isomaltulose wurden ausschließlich Suspensionskatalysatoren eingesetzt. In diesen Untersuchungen wurde festgestellt, dass Palladium-Katalysatoren auf Aktivkohle Basis im Vergleich zum zuvor verwendeten Raney-Nickel-Katalysator wesentlich bessere katalytische Eigenschaften besitzen. Die besten Ergebnisse hinsichtlich Aktivität und Ausbeute bezüglich Dodecylisomaltamin wurde mit einem Pd/Aktivkohle-Suspensionskatalysator mit 5 % Edelmetallgehalt (HK0239) erzielt. Basierend auf diese Kenntnisse konzentrierten sich die Auswahl und Untersuchungen auf Palladium basierenden Festbettkatalysatoren. Das systematische Screening der Katalysatoren bzw. Katalysortypen ist in Abbildung 4-10 schematisch dargestellt.

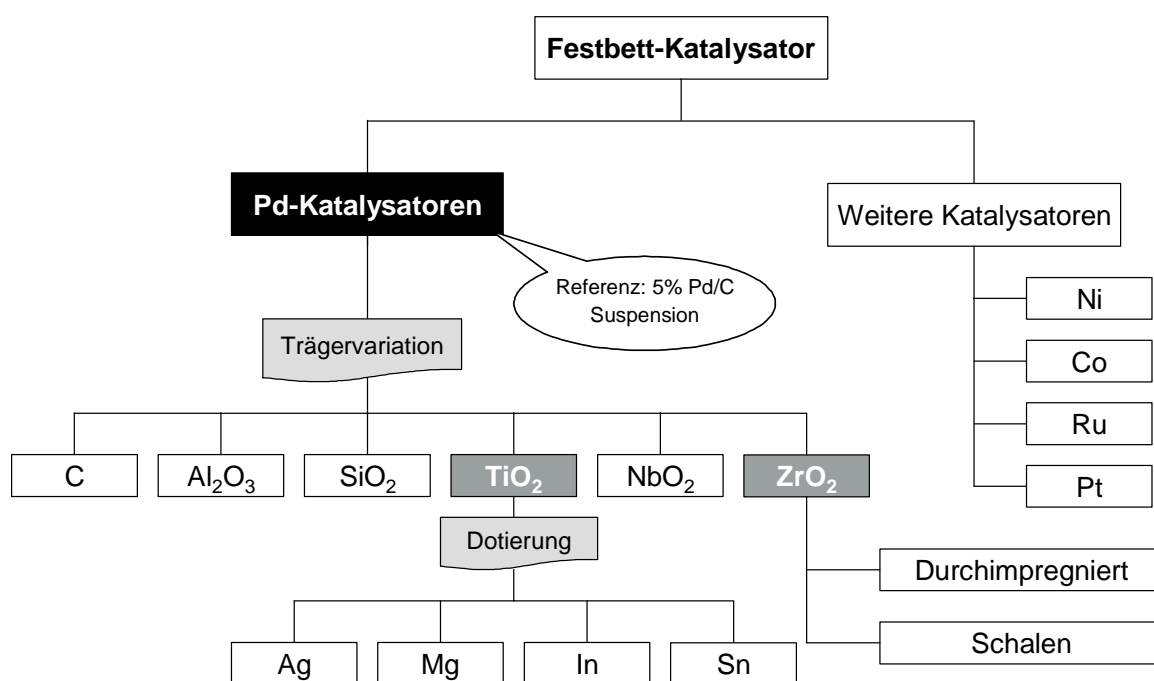


Abb. 4-10: Schema des systematischen Katalysator-Screenings.

Im ersten Schritt des Screenings wurden kommerziell erhältlichen Pd/C-Festbettkatalysatoren zur reduktiven Aminierung von Palatinose eingesetzt und die erzielten Ergebnisse hinsichtlich der Aktivität und Ausbeute mit denen von Suspensionskatalysatoren verglichen.

Im Gegensatz zu dem Pd/C Suspensionskatalysator zeigten die Festbettkatalysatoren schlechtere katalytische Eigenschaften. Es wurden sowohl Katalysatoren dieses Typs mit unterschiedlichen Edelmetallanteilen als auch unterschiedliche Träger (Herkunft und

Herstellung) sowie von verschiedenen Herstellern untersucht. Deshalb wurde im Verlauf der Arbeit auf die Klärung der Frage, inwieweit durch:

- Variation des Trägermaterials
- Dotierung des Katalysators mit weiteren Metallen,

die Katalysatoreigenschaften der Pd-Festbettkatalysatoren positiv beeinflusst werden können, verstärkt eingegangen. Im Hinblick auf die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens wurde bei der Mehrheit der Untersuchungen der Edelmetallgehalt des Katalysators auf einem Maximum von 1 Gew.-% beschränkt. Erst im Anschluss daran wurden die Standzeit-Experimente an ausgewählten Katalysatoren durchgeführt. Es wurden ebenfalls weitere Untersuchungen zur Verbesserung der Langzeitstabilität und Reduzierung der Katalysatordesaktivierung unternommen.

#### **4.5.1. Einfluss des Trägermaterials**

Um den Einfluss des Trägermaterials auf die Katalysatoreigenschaften systematisch zu untersuchen, wurde eine Reihe von Palladium-Katalysatoren mit unterschiedlichen Trägermaterialien wie Aktivkohle,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  und  $\text{ZrO}_2$  unter Standardbedingungen in einem diskontinuierlichen Hochdruckreaktor (Abbildung 4-1) getestet. Die einzelnen mit 1 % Edelmetall behafteten Trägermaterialien unterscheiden sich zum Teil hinsichtlich ihrer Präparationsmethode und auch in ihrer Morphologie. Abgesehen von Aluminiumoxid waren die restlichen Trägermaterialien unter den herrschenden Reaktionsbedingungen (hohe Alkalität, hoher Druck sowie Temperatur) chemisch stabil. Aluminiumoxidträger sind bei  $\text{pH} > 9$  instabil. Um die Reproduzierbarkeit und ein einheitliches Herstellverfahren zu gewährleisten, wurden zahlreiche Katalysatormuster in Zusammenarbeit mit den Herstellern eigens für die reduktive Aminierung präpariert. Neben diesen gezielt präparierten Katalysatoren wurden weitere kommerziell erhältliche Katalysatoren untersucht. Weiterhin wurden die mit Palladium bewerteten Träger in Kombination mit weiteren Edelmetallen wie Pt, Ru und Co vergleichend untersucht.



#### 4.5.2. Einfluss von Dotierungen mit weiteren Metallen

Der Einfluss von der Dotierung des Katalysators durch ein zweites Metall auf die katalytischen Eigenschaften bezüglich reduktive Aminierung wurde anschließend zur Trägersauswahl untersucht. Auf Grund der beobachteten positiven Ergebnisse mit Pd/TiO<sub>2</sub>-Katalysatoren wurde einer der TiO<sub>2</sub> Trägerkatalysator bei diesen Untersuchungen eingesetzt. Als zweite Komponente für die Dotierung wurden Silber, Zinn, Indium und Magnesium, die bei Hydrier- und Oxidationskatalysatoren Anwendung finden, ausgewählt. Mit den drei Zinn dotierten Katalysatoren wurde der Einfluss von Dotierungsanteil auf katalytische Wirksamkeit untersucht.

#### 4.5.3. Vergleichsparameter

Die Berechnung von Selektivität und Ausbeute an aminierten Produkten erfolgte definitionsgemäß auf Basis der Konzentration der stöchiometrisch begrenzenden Eduktkomponente Dodecylamin (IMU/DA: 1,5 [mol/mol]). Dagegen wurde Selektivität und Ausbeute vom Hydrierprodukt Isomalt, welches in vergleichbaren Mengen zu den Aminopolyolen anfällt, auf Isomaltulose bezogen. Die experimentell ermittelten Ergebnisse wurden an Hand der folgenden Gleichungen in entsprechende kinetische Daten umgerechnet.

Umsatz DA: 
$$U_{DA} = 1 - \frac{C_{DA}}{C_{0,DA}}$$

$C_{0,DA}$  = Ausgangskonzentration *n*-Dodecylamin

$C_{DA}$  = Konzentration vom *n*-Dodecylamin

Umsatz IMU: 
$$U_{IMU} = 1 - \frac{C_{IMU}}{C_{0,IMU}}$$

$C_{0,IMU}$  = Ausgangskonzentration Isomaltulose

$C_{IMU}$  = Konzentration von Isomaltulose

Für die Aminierte Produkte zur Zeit *t*:

Produktselektivität: 
$$S_P = \frac{C_P}{C_{0,DA} - C_{DA}}$$

$C_P$  = Konzentration vom Produkt

Produktausbeute: 
$$A_p = \frac{C_p}{C_{0,DA}}$$

Für die Hydrierprodukte zur Zeit  $t$ :

Produktselektivität: 
$$S_p = \frac{C_p}{C_{0,IMU} - C_{IMU}}$$

Produktausbeute: 
$$A_p = \frac{C_p}{C_{0,IMU}}$$

Als ein weiterer Vergleichsparameter zur Katalysator Performance wurde die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit bezüglich des Hauptprodukts Dodecylisomaltamin ermittelt. Die Ermittlung von Anfangsreaktionsgeschwindigkeit erfolgte durch eine Regressionsberechnung des zeitlichen Konzentrationsverlaufs des Hauptprodukts in einem Reaktionszeitraum vom 0 bis 3 h und wurde in  $\text{mmol l}^{-1} \text{h}^{-1}$  ausgedrückt. Um einen brauchbaren Vergleich dieser Einflussgröße zu erhalten, wurde die zeitliche Änderung der Konzentration pro Gramm Edelmetall normiert und in  $\text{mmol l}^{-1} \text{h}^{-1} \text{g(M)}^{-1}$  angegeben. Die so errechnete Kenngröße kann an Stelle der Raum-Zeit-Ausbeute (RZA) beim Katalysatorvergleich eingesetzt werden.

## 5. Ergebnisse und Diskussion

### 5.1. Analytik

Die Besonderheit, dass bei dieser Reaktion aus hydrophoben und hydrophilen Verbindungen Tenside entstehen, stellt im Hinblick auf die Analytik eine schwierige Aufgabe dar. Die ursprünglich entwickelte HPLC-Analytik war in ihrer Aufklärung nicht aufschlussreich und ließ Fragen offen. Einige dieser Fragen konnten im Rahmen dieser Arbeit durch die Entwicklung einer neuen GC-Methode beantwortet werden. Der größte Teil der Produktzusammensetzung bei der reduktiven Aminierung von Isomaltulose mit *n*-Dodecylamin konnte mit dieser Methode geklärt werden, jedoch bleiben nach wie vor die Maillard-Produkte der Analytik entzogen. Die Entwicklung, Anwendung sowie Auswertung dieser Methode ist im experimentellen Teil (Abschnitt 4.2.1) näher erläutert. Eine Erweiterung dieser Analysenmethode bei Verwendung von technisch relevanten Fettaminen anstelle der Modellschubstanz *n*-Dodecylamin kann mit geringem Aufwand erfolgen.

#### 5.1.1. Ergebnisse der GC/MS

Bei der reduktiven Aminierung von Isomaltulose mit *n*-Dodecylamin erhält man in der GC-Analytik im DIA-spezifischen Bereich (12-14 Min.) ein typisches Peak-Muster (Abbildung 5-1). Die Vermutung, dass bei dieser Reaktion ein Gemisch aus Isomeren neben dem Hauptprodukt DIAs-1 entstehen kann, erhärtet sich durch die hier beobachtete Anzahl von Peaks. Daher ist die Aufklärung und Charakterisierung dieser Peaks zum Verständnis der Reaktion bedeutsam und wurden mittels GC/MS durchgeführt. Die auf den Synthesewegen gewonnene aminierte Produkte wurden für diesen Zweck mit Silyl-, Acetyl-, Methyl- sowie deuteriertem Methylreagenz derivatisiert und chromatographisch untersucht. Die Arbeitsschritte der Derivatisierung sind im Abschnitt 8.4 näher erläutert. In den folgenden Abschnitten werden die Ergebnisse der GC/MS-Untersuchungen ausführlich behandelt.

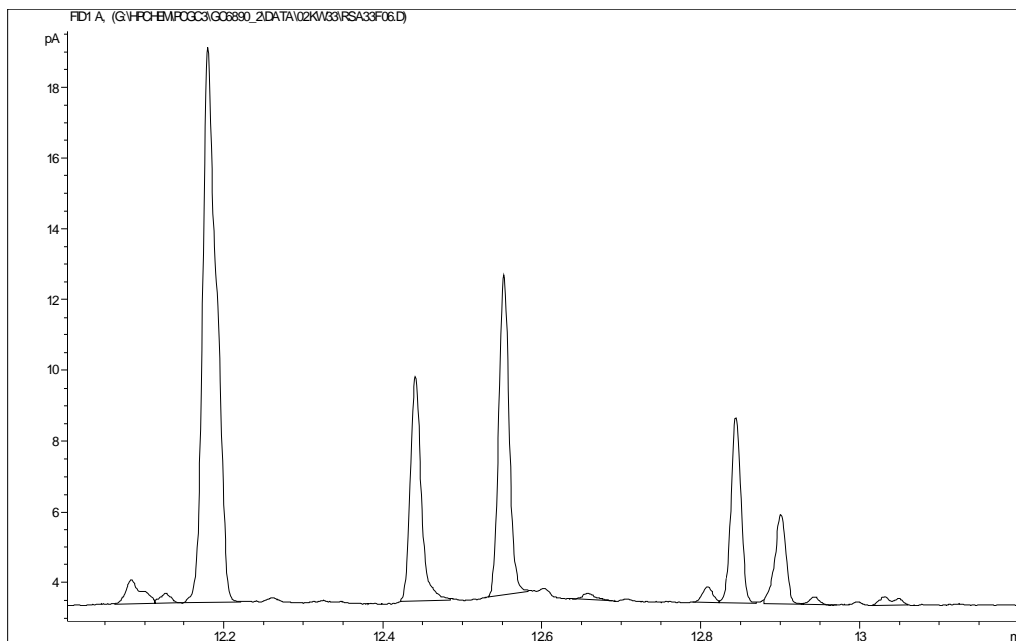


Abb. 5-1: Dodecylisomaltamin Peaks im DIA-spezifischen Bereich im GC.

#### 5.1.1.1. Silylderivate

In dem Massenspektrum eines silylierten DIA-Isomerengemischs sind zwei charakteristische Signale (Basispeaks) bei  $m/z$  1090 und 1162 für ein bei 22,07 Min. detektierten DIA-Peak zugeordnet (Abbildung 5-2). Der Massenunterschied von 72 Einheiten zwischen den beiden Basispeaks gibt die Masse einer Trimethylsilaneinheit wieder. Es lässt sich vermuten, dass es sich bei dieser Verbindung um ein unvollständig silyliertes DIA-Isomer handeln muss (Abbildung 5-3).

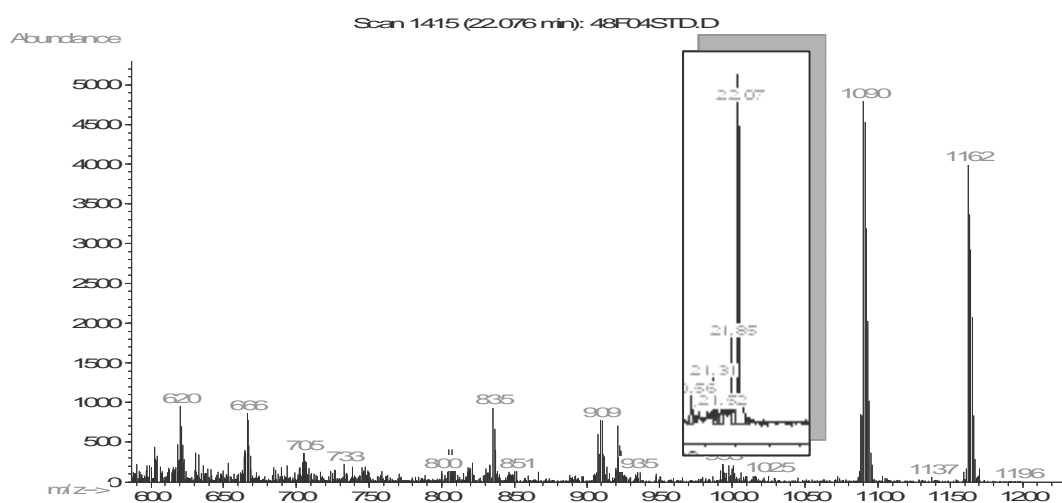


Abb. 5-2: DIA-1 (silyliert) Abschnitt des Chromatogramms mit zugehörigem Massenspektrum.

Dies deutet darauf hin, dass bei einem Teil der Derivate nur acht der neun aktiven Wasserstoffatome des Dodecylisomaltamins mit TMS-Gruppen ersetzt und genau diese Moleküle bei 1090 detektiert wurden. Die vollständig silylierten restlichen Moleküle stimmen mit einer  $m/z$  von 1162 überein.

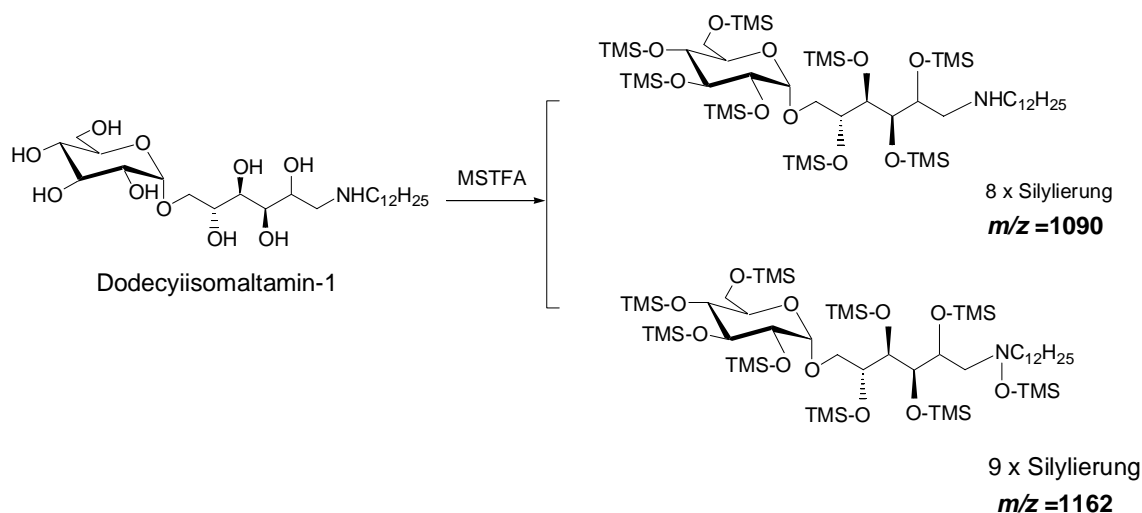


Abb. 5-3: Silylierung vom DIA-1 Isomer: nur zum Teil der neun aktiven Wasserstoffatome sind durch Silylgruppen ersetzt.

Ob diese unvollständige Derivatisierung des DIA-1 Isomers eventuell auf die Co-Existenz der Sorbit- und Mannitepimere (DIAs-1 und DIAM-1) zurückzuführen ist, ist noch nicht geklärt, da die Synthese vom Mannit-Isomer des Dodecylisomaltamins bisher nicht gelungen ist.

Für einen weiteren Peak (20,6 Min.) erhält man nur einen einzigen Basispeak bei  $m/z$  1090. Es handelt sich hier um ein weiteres DIA-Isomer, dass nur an acht der neun Stellen je eine TMS-Gruppe erhält (Abbildung 5-4 und 5-5).

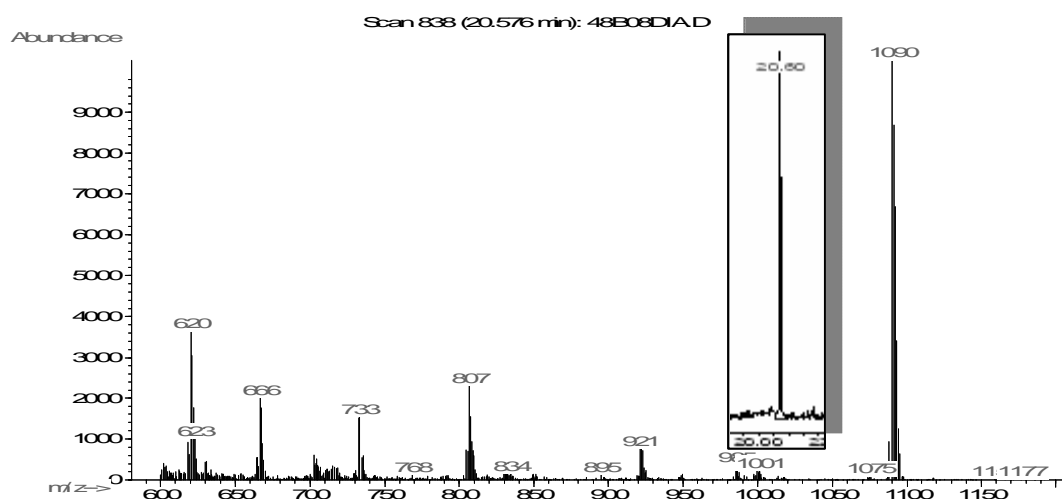


Abb. 5-4: DIA-2 (silyliert) Abschnitt des Chromatogramms und zugehöriges Massenspektrum.

Wenn man die Molekularstrukturen der DIA-Isomere genauer betrachtet, zeigt es sich, dass bei dem DIA-2 Isomer das Stickstoffatom an C<sub>2</sub> eine voluminöse TMS-Gruppe aus sterischen Gründen sehr schlecht aufnehmen kann. Es konnten deshalb bei dem DIA-2 Isomer, wie in der Abbildung 5-5 zu sehen ist, nur die acht Wasserstoffatome der Hydroxylgruppen mit TMS-Gruppen ersetzt werden und nicht das an das Stickstoffatom gebundene Wasserstoffatom.

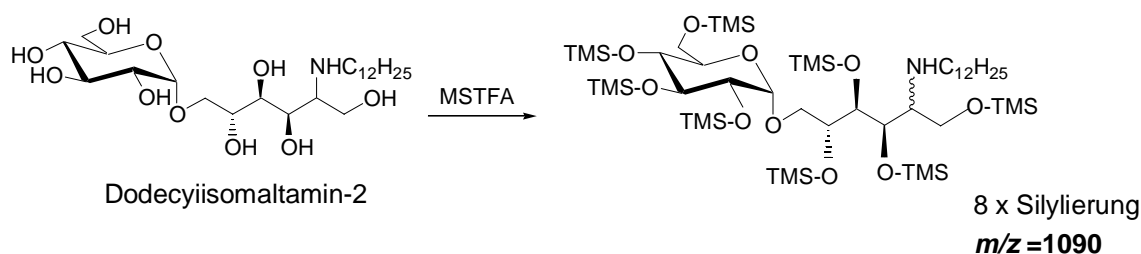


Abb. 5-5: Silylierung von DIA-2 Isomer: nur acht der neun aktiven Wasserstoffatome sind durch Silylgruppen ersetzt.

Die unvollständige Derivatisierung der DIA-1 und die nur an acht Stellen mögliche Derivatisierung der DIA-2 kann für die Identifizierung der Isomeren in einem Produktgemisch angewendet werden.

Eine unvollständige Silylierung mit MSTFA wurde auch bei den weiteren aminierten Nebenprodukten DGPA und DGA beobachtet. In dem Massenspektrum vom *N-n*-Dodecylglucamin-1 (DGA) wurde bei den silylierten Derivaten wie erwartet zwei Peaks bei  $m/z = 783$  und  $711$  bei einer Retentionszeit von 16,55 Min. registriert. Dies bedeutet, dass jeweils fünf bzw. sechs TMS Einheiten durch die Silylierung zugefügt wurden. Die

Schlussfolgerung dieses Ergebnisses ist, dass das Alkylamin sich an dem terminalen C-Atom befinden muss (Abbildung 5-6).

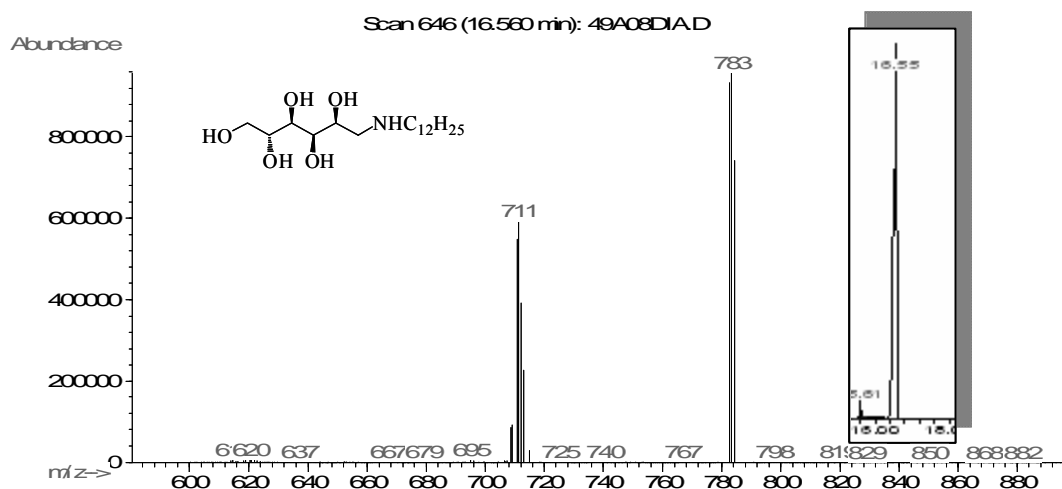


Abb. 5-6: Silyliertes *N-n*-Dodecylglucamin-1 (DGA): Abschnitt des Chromatogramms mit  $m/z$  - Peaks bei 711 und 783.

Das gelegentliche Auftreten von Peaks mit  $m/z = M+1$  bzw.  $M+2$  (z.B. 1189 und 1090 für DIA-1 sowie 1161 und 1162 für DIA-2) ist sehr wahrscheinlich auf das Isotopenmuster des Siliziums (Atomgewicht: 28 (92 %), 29 (4,6 %), 30 (3 %) und 32) zurückzuführen. Analytisch konnte jedoch diese Vermutung nicht belegt werden, da die quantitative GC/MS Daten für die Auswertung nicht zugänglich waren. Als Konsequenz dessen kann eine Derivatisierung mit einem isotopenfreien Reagenz bei der Zuordnung der DIA-Isomere herangezogen werden, da C- als auch H-Atome überwiegend (> 98 %) isotopenarm in der Natur vorkommen [172].

### 5.1.1.2. Methylderivate

Bei den Untersuchungen von DIA-1 und DIA-2 mit dem sterisch weniger anspruchsvollen Reagenz Methyljodid wurde alle neun aktiven H-Atome durch Methylgruppen ersetzt. Daraus resultiert ein Molpeak mit  $m/z = 638$  (Abbildung 5-7).

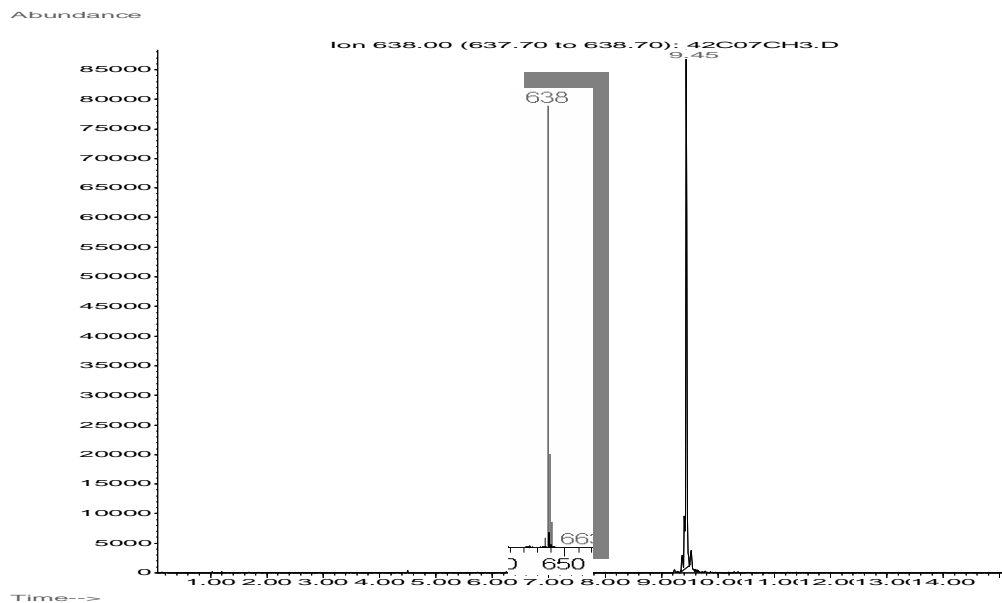


Abb. 5-7: GC und zugehörige Massenspektren vom DIA-Isomer Methylderivat (Methylierungsreagenz:  $\text{CH}_3\text{-I}$ ).

Die Anzahl der substituierten Methylgruppen wurde durch Einsatz vom deuterierten Iodomethan ( $\text{CD}_3\text{-I}$ ) überprüft. Die Derivatisierung von Dodecylisomaltamin mit deuteriertem Iodomethan verursacht eine Zunahme um  $m/z$  27 Einheiten ( $= 9 \times 3$ ) in dem Molpeak bei gleichbleibender Retentionszeit (Abbildungen 5-8).

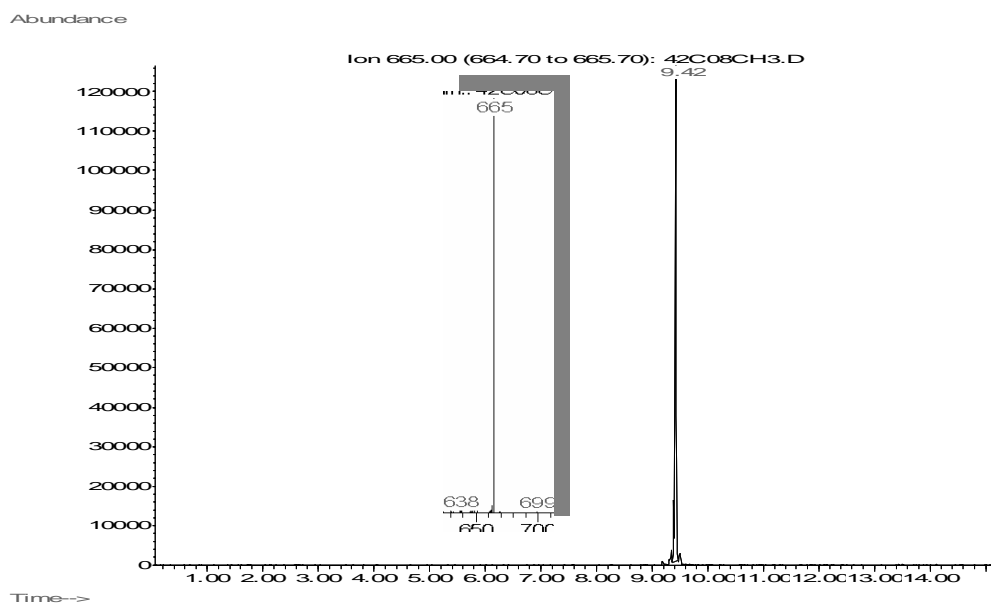


Abb. 5-8: GC und zugehörige Massenspektren vom DIA-Isomer Methylderivat (Methylierungsreagenz:  $\text{CD}_3\text{-I}$ ).



### 5.1.1.3. Acetylderivate

Die Acetylierung als Derivatisierung eignet sich für die Erfassung von Alkoholen und primären sowie sekundären Aminen. Die Acetylierung von Kohlenhydraten und deren Verbindungen können mit *N*-Methyl-bis(trifluoroacetamid), kurz MBTFA, unter milden Bedingungen durchgeführt werden [162]. Bei den Acetylderivaten sind die isomerenspezifischen Peaks im MS nicht zu unterscheiden.

Die mit unterschiedlichen Derivatisierungsmethoden identifizierten aminierten Produkte und deren *m/z* Peaks sind in der Tabelle 5-1 zusammengefasst. Die aminierten Produkte der C<sub>3</sub>-Fragmente (DGLy-1 und DGLy-2), welche nach Literatur [78] in sehr geringeren Mengen auftreten, sind nicht gesondert untersucht worden.

Tab. 5-1: Die im Massenspektrum festgestellten *m/z* Werte der charakteristischen Massenpeaks von aminierten Produkten.

Derivatisierung	DIA-1	DIA-2	DGPA	DGA
Silylierung	1161, 1089	1089	856, 784	783, 711
Methylierung	638	638	506	434
Acetylierung	1376	1376	997	926

### 5.1.2. Ergebnisse der NMR-Spektroskopie

Durch die Inkrementbetrachtungen der chemischen Verschiebungen der zum Stickstoffatom  $\alpha$ -ständigen Kohlenstoffatome (saccharidseitig) konnte zwischen den entsprechenden Signalen der Produkte von Aldosen (sekundäres Produkt) und denen von Ketosen (tertiäres Produkt) unterschieden werden.

Die Differenz in der chemischen Verschiebung zwischen den beiden aminierten Produkten DIA-1 und DIA-2 beträgt nach Literaturangaben 10 ppm [86]. Der  $\alpha$ -Effekt bewirkt durch die Einführung einer *N*-Alkylgruppe bei Übergängen von *nicht N*-alkylierten zu *N*-alkylierten Produkten eine Tieffeldverschiebung von 8 ppm [152]. Bei der Aminierung mit *n*-Dodecylamin ist der Verschiebungsbereich der diskutierten Signale für DIA-1 zwischen 55 und 60, bei DIA-2 zwischen 45 und 50 (Abbildung 5-9). Die NMR-Aufnahmen sind in Abschnitt 8.7.2 zu sehen.

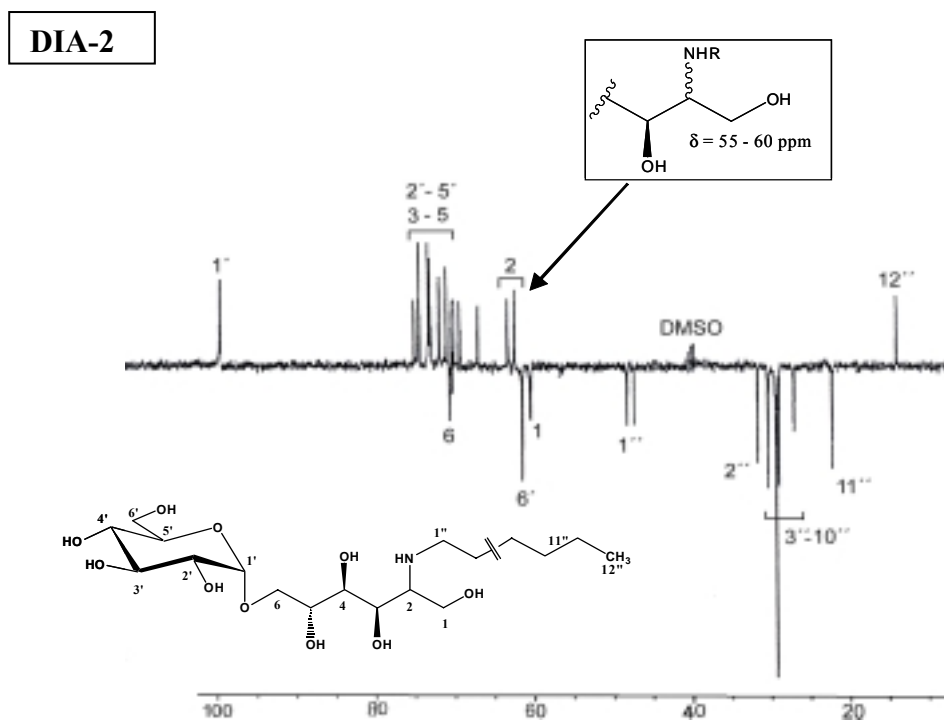
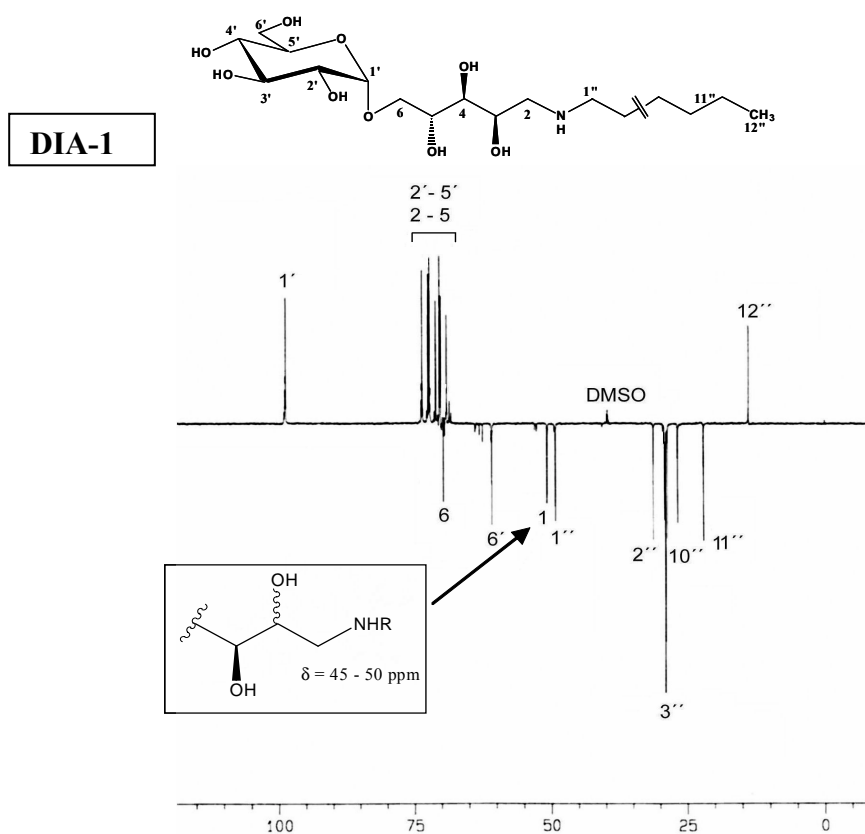


Abb. 5-9: Chemische Verschiebungen der  $^{13}\text{C}$ -Resonanzsignale saccharidseitig  $\alpha$ -amino-ständiger Kohlenstoffatome bei (*N*-*n*-Alkyl)-monoaminomonodesoxy(glycosyl) alditolen (DEPT-Aufnahmen).

## 5.2. Voruntersuchungen

### 5.2.1. Untersuchung zur Apparaturunabhängigkeit der Reaktion

Die neuen Entwicklungen in der Analytik sind im Hinblick auf Katalysortestung insofern vorteilhaft, dass die katalytischen Eigenschaften in Abhängigkeit von Produktbildung und -zusammensetzung untersucht werden konnten. Die Effizienz eines Katalysators konnte anhand kinetischer Parameter wie Umsatz, Ausbeute, Selektivität und Raum-Zeit-Ausbeute ausgedrückt werden. Obwohl viele der identifizierten Substanzen bei der Berechnung der Katalysatorperformance nur eine untergeordnete Rolle spielen, sind sie trotzdem bedeutend für die Aufklärung des Reaktionsmechanismus. Ein allgemeines Konzentrationsverhalten der wichtigsten Komponenten dieser Reaktion ist in der Abbildung 5-10 dargestellt.

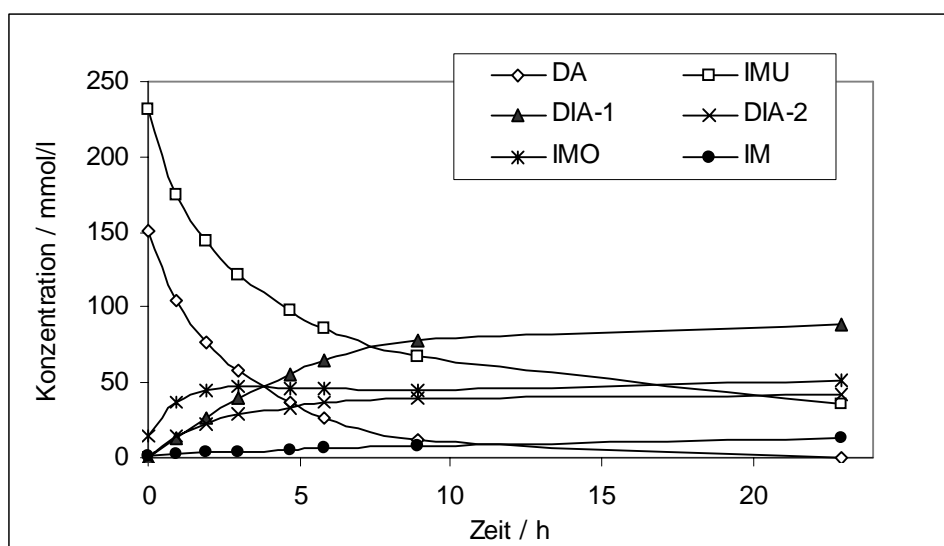


Abb. 5-10: Die Konzentrationsverläufe der Edukte (DA und IMU) und Produkte DIA-1, DIA-2 IM sowie IMO) bei reduktiver Aminierung<sup>8</sup>; die Hydrierprodukte GPM und GPS sind zusammen als Isomalt aufgetragen.

Der zeitliche Konzentrationsverlauf der Edukte nimmt exponentiell ab. Dementsprechend ist auch das Verhalten der Hauptproduktkonzentration ein exponentieller Zuwachs. Neben Isomaltulose zeigen die Nebenprodukte Isomalt und die weiteren aminierten Produkte sowie die Isomaltose einen ähnlichen Verlauf. Die Isomaltose, die aus der Isomerisierung von

<sup>8</sup>: Standardbedingungen bei Hydrierung:  $pH_2$  15 MPa, 50 °C, pH ~11, IMU/DA = 1,5 mol/mol)

Isomaltulose entsteht, ist in Bezug auf den Reaktionsmechanismus ein wichtiges Zwischenprodukt.

Die Berechnung der Anfangsaktivität bzw. die Raum-Zeit-Ausbeute erfolgt in dem linearen Konzentrationsbereich der Produktbildung. Der Zuwachs der Konzentrationen von Dodecylisomaltamin (DIA) und Isomalt (IM) sowie die Konzentrationsabnahme von Isomaltulose (IMU) und *n*-Dodecylamin (DA) in den ersten drei Stunden können annähernd als linear betrachtet werden. Bis auf wenige Ausnahmen, in denen die eingesetzten Katalysatoren sehr niedrige Aktivitäten zeigten, wurde diese Konzentrationsverläufe bei den meisten Versuchen beobachtet. Die Hydrierprodukte GPM und GPS, die bei der Reaktion zu gleichen Teilen entstehen, werden in den Ergebnissen als Isomalt zusammengefasst. Für die Kinetik wenig relevante aminierte Produkte werden zusammen als „weitere aminierte Produkte“ (R-NHR') gekennzeichnet.

Vor dem eigentlichen Katalysator-Auswahlverfahren wurde anhand einer Versuchsreihe die Abhängigkeit der Reaktion von der verwendeten Anlage überprüft. Die Reaktionsbedingungen und Vergleichsdaten wurden der Literatur entnommen [30, 78]. Der Fehler in der Auswertung, bedingt durch die Unterschiede in den Analysenmethoden (HPLC und GC; s. Tabelle 5-2), wurde bei der Auswertung berücksichtigt. Es konnte festgestellt werden, dass trotz der unterschiedlichen Analysenmethoden die jeweiligen Ergebnisse der Untersuchungen miteinander vergleichbar sind (Abbildung 5-11). Aufgrund der früheren analytischen Begebenheiten können neben den Umsätzen der Edukte nur die aminierte Produkte miteinander verglichen werden, da die Analyse von Zucker und Zuckeralkohole zu dem Zeitpunkt nicht möglich war.

Tab. 5-2: Analysemethode bei Vergleichuntersuchungen.

Experiment	Amin. Produkte	Zucker
Exp. A	HPLC	GC
Exp. B	HPLC	k.a.*
Exp. C	GC	GC

\*: anhand der Produktausbeuten errechnet

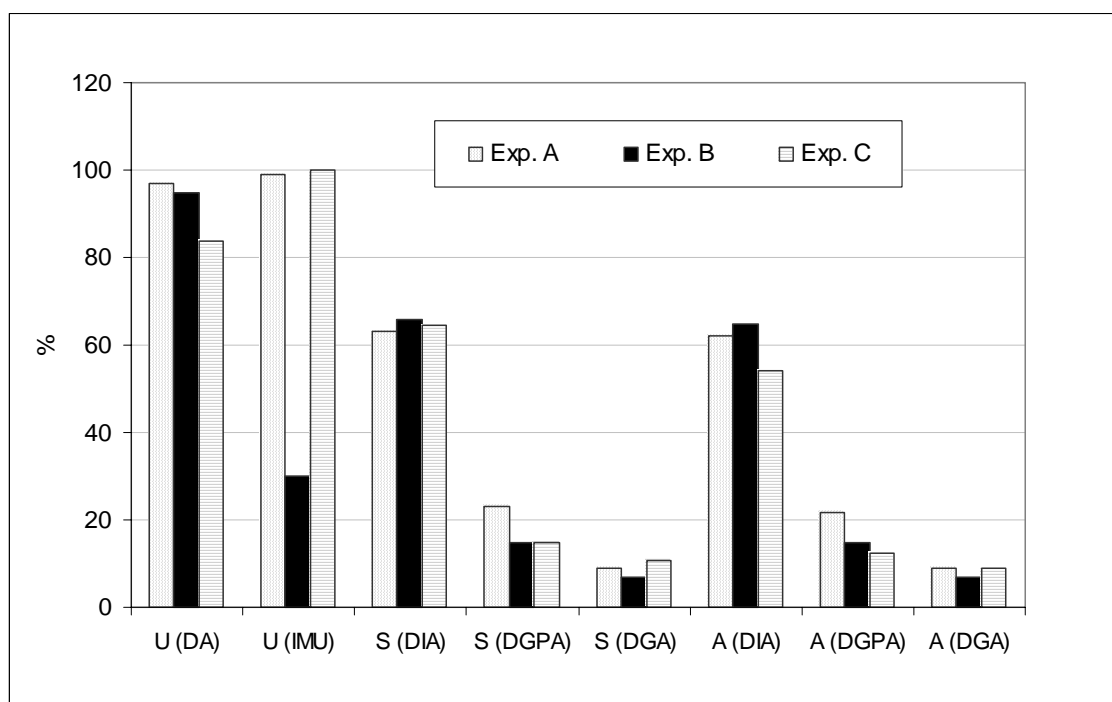


Abb. 5-11: Überprüfung der Apparaturunabhängigkeit der Experimente (IMU/DA=3 mol/mol) (U = Umsatz, S = Selektivität, A = Ausbeute).

Der auffällig niedrige Umsatz an Isomaltulose in dem Exp. B liegt daran, dass der Isomaltulose Umsatz nicht direkt bestimmt, sondern indirekt über die Gesamtausbeute von aminierten Produkten errechnet wurde. Im Gegensatz zu früheren Untersuchungen, bei denen über eine fast vollständige Umsetzung von Dodecylamin berichtet wurde, liegt der Umsatz bei den aktuellen Untersuchungen (C) nur bei ca. 85 %. Dieser Unterschied im Umsatz ist auf die ungenaue Analyse von Dodecylamin in der HPLC-Analytik zurückzuführen. Anhand dieses Vergleiches ist eine Apparaturabhängigkeit der Reaktion mit großer Sicherheit ausgeschlossen.

### 5.2.2. Reproduzierbarkeit der Experimente

Die Untersuchungen zur Reproduzierbarkeit der Experimente wurden mit einem 5 %-igen Pd/C-Suspensionskatalysator (HK0239), der in den früheren Arbeiten ausführlich untersucht wurde, durchgeführt. Dieser Katalysator zeigte bisher die besten Ergebnisse bei der reduktiven Aminierung und wurde deshalb bei der Katalysatorauswahl als Referenzkatalysator definiert. Die Reaktionsbedingungen entsprechen den im experimentellen Teil (Abschnitt 4.4.1) aufgeführten Standardbedingungen.

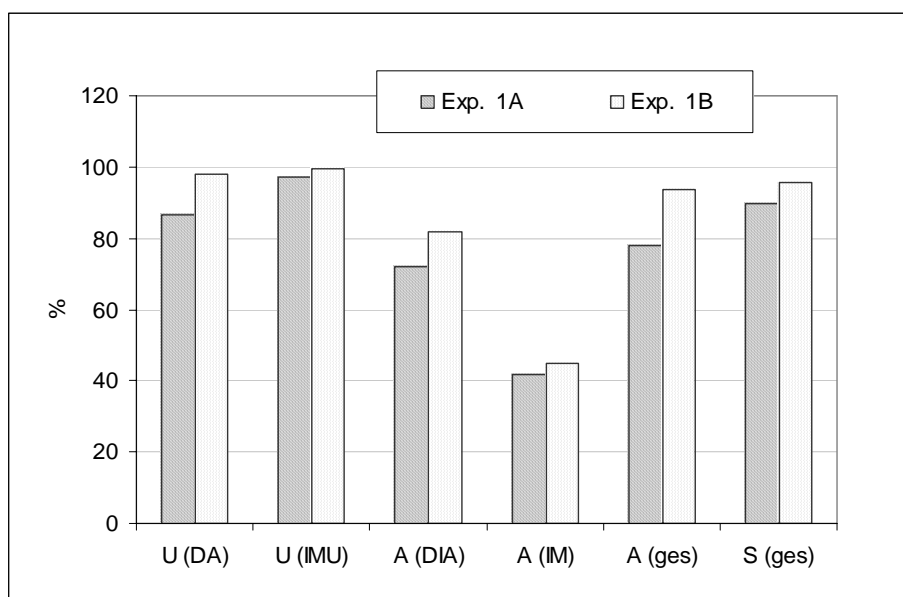


Abb. 5-12: Überprüfung der Reproduzierbarkeit der Experimente mit dem 5 %-igen Pd/C Suspensionskatalysator HK0239 (U = Umsatz, S = Selektivität, A = Ausbeute).

Wie aus dem Diagramm ersichtlich wird, sind die errechneten kinetischen Daten der Experimente 1A und 1B miteinander vergleichbar<sup>9</sup>. Die aus den Analysendaten berechneten Raum-Zeit-Ausbeuten sind in der Tabelle 5-3 wiedergegeben. Die minimalen Unterschiede liegen innerhalb eines vertretbaren Toleranzbereichs und zeigen die hohe Reproduzierbarkeit der Experimente. Die kinetischen Daten aus diesen Experimenten dienen bei der Katalysatorauswahl als Referenz.

Tab. 5-3: Raum-Zeit-Ausbeute für *n*-Dodecylisomaltamin und Isomalt bei zwei Reproduzierbarkeitsexperimenten mit 5 %-igem Pd/C-Suspensionskatalysator HK0239.

Experiment	RZA (DIA) / mmol l <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> g (M) <sup>-1</sup>	RZA (IM) / mmol l <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> g (M) <sup>-1</sup>
1A	8,38E+01	8,76E+01
1B	8,30E+01	8,55E+01

Die Ergebnisse dieser Voruntersuchungen bestätigen zum einen, dass die experimentelle Vorgehensweise ausgereift ist und zum anderen eine geräteunabhängige Reaktionsführung in den aufgebauten neuen Reaktoren möglich ist.

<sup>9</sup>: A(ges): Gesamtausbeute der aminierten Produkte bezüglich des *n*-Dodecylamins;

A(IM): Ausbeute von Isomalt bezüglich der Isomaltulose.

### 5.3. Katalysatorprüfung

#### 5.3.1. Pd/C-Festbettkatalysatoren

Als Konsequenz daraus, dass der Pd/C-Suspensionskatalysator HC0239 (Exp.1A) eine erheblich bessere Aktivität bei der reduktiven Aminierung aufweist, ist die Untersuchungen mit Pd/C-Festbettkatalysatoren vorzuziehen. Es wurden verschiedene Pd/C Festbettkatalysatoren von verschiedenen Herstellern mit unterschiedlichen Beladungen und Trägervarianten untersucht. Außerdem wurde in Zusammenarbeit mit dem Hersteller des 5 %-igen Pd/C Katalysators Festbettkatalysatoren hergestellt und eingesetzt.

Wie aus den Ergebnissen zu sehen ist (Tabelle 5-4), hat keiner der untersuchten Pd/C-Katalysatoren annähernd die Leistung des Suspensionskatalysators (HK0239) gezeigt. Der Festbettkatalysator mit 5 %-igem Pd zeigte außerdem eine um den Faktor 20 kleinere Ausbeute bezüglich des Hauptprodukts als im Vergleich zu den 5 %-igen Pd enthaltenden Suspensionskatalysator. Einige der untersuchten Aktivkohleträger-Katalysatoren zeigen so niedrige Aktivitäten und Ausbeuten, dass die Konzentrationen unterhalb der Nachweisgrenze der Analysenmethode liegen. Aus diesem Grund ist auf eine graphische Darstellung der Ergebnisse hier verzichtet worden, jedoch sind in Tabelle 5-4 die eingesetzten Katalysatoren und einige zugehörige kinetische Daten vergleichend mit dem Referenzkatalysator aufgeführt.

Bei allen Versuchen wurde eine rasche Bräunung der Reaktionslösungen beobachtet und deutet auf die Bildung von Maillard-Produkten hin. Es existiert ein analytisch nicht nachweisbarer Umsatz an Dodecylamin, dieser wird wahrscheinlich durch die Bildung von Maillard-Produkten verursacht. Ein hoher Umsatz des Amins beim niedrigen Isomaltuloseverbrauch weist auf eine starke Nebenproduktbildung oder eine hohe Adsorption von Dodecylamin am Katalysator hin. Der Anteil von nicht nachweisbarem Dodecylamin wird in den Ergebnissen als „Differenz“<sup>10</sup> aufgeführt. Eine hohe „Differenz“ deutet deshalb auf eine starke Bildung von Nebenprodukten hin (Abbildung 5-13).

---

<sup>10</sup>: Differenz = Umsatz (Dodecylamin) - Gesamtausbeute (aminierte Produkte)  
oder Differenz =  $U(\text{DA}) - A(\text{ges})$ .

Tab. 5-4: Kinetische Daten der Untersuchungen mit diversen Pd/C Festbettkatalysatoren. Alle Versuche wurden unter Standardbedingungen durchgeführt.

Katalysator	Pd /Gew.-%	RZA (DIA) / $\text{mmol l}^{-1}\text{h}^{-1}\text{g(M)}^{-1}$	RZA (IM) / $\text{mmol l}^{-1}\text{h}^{-1}\text{g(M)}^{-1}$
DC1231	1	n.n *	5,30E-01
DC1228	1	n.n *	n.n *
DC1236	1	n.n *	n.n *
EE1900	0,8	2,61E+00	1,18E+00
EE1800	0,5	7,35E+00	2,83E+00
DC1296	1	1,41E+00	7,70E-01
HE1990	1	1,06E-01	1,16E-01
HE5950	5	4,86E-01	2,33E-01
HK0239**	5	8,88E+01	8,76E+01

\*: nicht nachweisbar; \*\*: Suspensionskatalysator

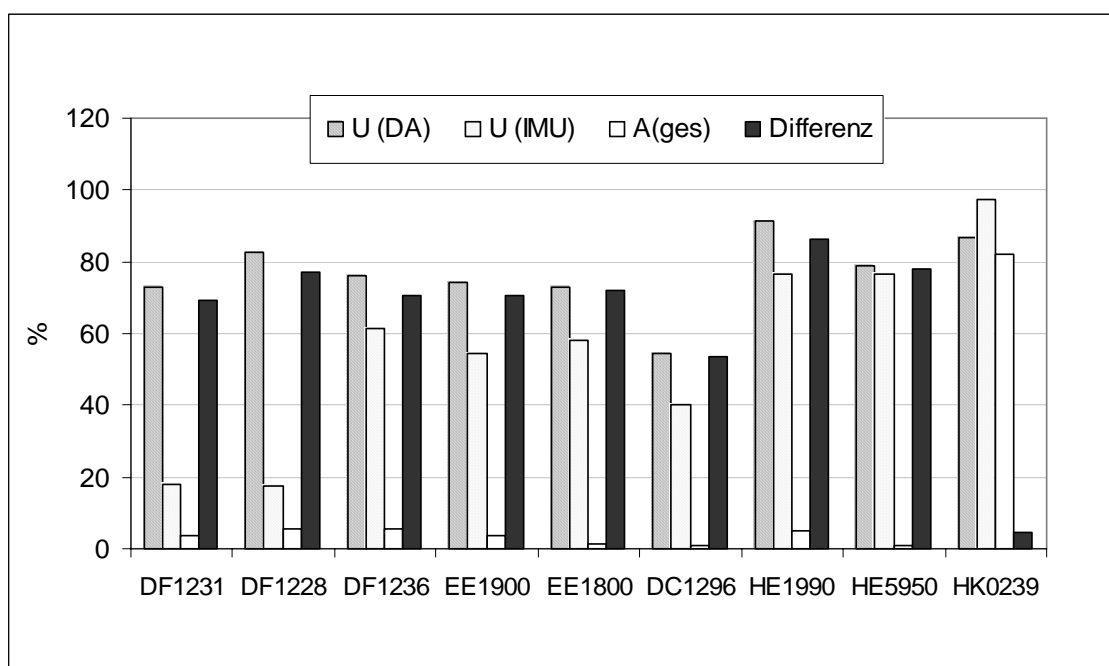


Abb. 5-13: Umsätze von Isomaltulose und Dodecylamin sowie die Differenz-Werte beim Einsatz von Pd/C-Katalysatoren; (HK0239 als Referenz mit aufgeführt).



Die Raum-Zeit-Ausbeuten bei den Festbettvarianten der Pd/C-Katalysatoren sind zum Teil um Faktor 100 kleiner als deren Suspensionsvarianten. Die hohen „Differenz“-Werte sind auch ein Hinweis auf die niedrige Aktivität der Pd/C-Festbettkatalysatoren. Das Amin setzt zum einen durch Adsorption die Aktivität des Katalysators herab, zum anderen wird es zum Maillard-Produkt in der Reaktionslösung und beschleunigt die Desaktivierung des Katalysators weiter. Die bei dem Suspensionskatalysator beobachtete höhere Aktivität und die sehr niedrigen „Differenz“-Werte untermauert diese Vermutung. Dieses Ergebnis wurde auch in den parallel durchgeführten Arbeiten<sup>11</sup> zu diesem Thema bestätigt [157].

Nach den Ergebnissen zu urteilen, besitzen die untersuchten Pd/C-Festbettkatalysatoren unter diesen Reaktionsbedingungen eine sehr niedrige Hydrieraktivität. Um die allgemeine Hydrieraktivität dieser Katalysatoren zu untersuchen wurden sie in Abwesenheit von n-Dodecylamin bei der Hydrierung von Isomaltulose eingesetzt.

Eine Isomaltuloselösung in Wasser/2-Propanol wurde mit dem 1 %-igen Pd/C-Katalysator (DC1296) bei 50 °C und bei pH 11, welche durch Zugabe von NaOH eingestellt wurde, hydriert. Ein Vergleich der Reaktion mit reduktiver Aminierung ist unter bestimmten Annahmen möglich:

- Natronlaugezusatz, die nur dem Zweck der pH-Einstellung dient, und nicht direkt an der Reaktion teilnimmt.
- keine katalysierende Wirkung durch die Natronlauge entsteht.

Die folgenden Faktoren wurden beim Vergleich nicht berücksichtigt:

- die gesamte Katalysatoroberfläche steht nur für die Hydrierung zur Verfügung,
- es findet keine konkurrierende Aminierungsreaktion statt.

Die Ergebnisse zeigen, dass der Isomaltuloseumsatz und die Isomaltausbeute in beiden Fällen unabhängig vom Amin miteinander vergleichbar sind. Die Umsatz- sowie Ausbeutedaten sind in der Tabelle 5-5 vergleichend dargestellt. Anhand der niedrigen Isomaltuloseumsätze und -ausbeuten in beiden Reaktionen kann man auf eine schwache Hydrieraktivität des Katalysators schließen.

---

<sup>11</sup>: Reduktive Aminierung von Isomaltulose unter der Anwendung von Pd/C-Suspensionskatalysator; TU-Darmstadt.

Tab. 5-5: Vergleichende Darstellung der kinetischen Daten bei Hydrierung und reduktiver Aminierung von Isomaltulose mit 1 %-igem Pd/C Festbettkatalysator DC1296.

	Hydrierung / %	Red. Aminierung / %
U(IMU)	33	40
A(IM)	14	> 1
A(IMO)	8	19
A(DIA)	-	5

Nach diesen Ergebnissen lässt sich vermuten, dass die sehr schwache Hydrieraktivität eines Katalysators die Aminierung und Hydrierung gleichermaßen beeinflusst. Desaktivierung durch Nebenreaktionen (Bildung von Maillard-Produkte), die in der homogenen Phase ablaufen und nicht katalytische Natur sind, ist bei den schwachen Katalysatoren unvermeidlich.

In Anbetracht dieses Ergebnisses bleibt eine Frage offen: ob ein Katalysator selektiv nur eine der beiden konkurrierenden Reaktionen fördern kann? Aus der Literatur ist bekannt, dass die Hydrierung von Isomaltulose in hohen pH-Bereichen wesentlich langsamer verläuft als im neutralen Bereich [66, 67, 78]. Danach sollte es eigentlich möglich sein, einen Katalysator zu finden, der unter den Bedingungen der reduktiven Aminierung (pH: 9 - 12) selektiv die Aminierung fördert.

In Versuchen mit mittelmäßig aktiven Katalysatoren ist oft ein unregelmäßiges Verhalten im Konzentrationsverlauf des Dodecylamins zu beobachten. Dieses Verhalten kann durch eine starke anfängliche Adsorption auf der Oberfläche und einer darauf folgenden Desorption und Verbrauch zustande kommen. Diese Ergebnisse ergänzen die Befunde der früheren Arbeiten [30, 78]. Schüttenhelm untersuchte die Adsorption von Dodecylamin auf den Raney-Nickel Katalysator und fand heraus, dass bis zu 30 % des eingesetzten Amins in der ersten Stunde „verbraucht“ wurde [30]. Eine langsame Reaktion bei der reduktiven Aminierung bedeutet die verstärkte Bildung von Nebenreaktionen unter Verbrauch von Dodecylamin. Im Fall vom aktiven Pd/C-Suspensionskatalysator ist die Reaktionsgeschwindigkeit (Aktivität) so hoch, dass das Amin gleich in Produkt umgesetzt wird und nicht in die Nebenprodukte.

### 5.3.2. Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Festbettkatalysatoren

Im Auswahlverfahren wurde ein 5 %-iger Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Festbettkatalysator unter Standardbedingungen eingesetzt. Um dessen Eignung für die reduktive Aminierung zu prüfen, wurde zuerst die Stabilität des Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Trägers getestet. Eine mit dem gleichen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Träger suspendierte Reaktionslösung diente als Vergleichsprobe. Die Reaktionslösungen wurden nach 24 h photometrisch untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in der Tabelle 5-6 vergleichend dargestellt.

Tab. 5-6: Ergebnisse der photometrischen Untersuchungen des Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Trägers und des Trägerkatalysators DC1540 bzgl. deren chemischer Stabilität.

Bezeichnung	Al / µg/100g (Lsg)
DC1540 (1. Einsatz)	502
DC1540 (2. Einsatz)	827
DC1540 (Träger)	1933

Anhand der Aluminiumwerte in der Lösung ist zu erkennen, dass der Katalysator bei reduktiver Aminierung mit zunehmender Reaktionsdauer chemisch instabiler wird. Nach den Ergebnissen zu urteilen, scheint der Träger durch die Imprägnierung etwas stabiler zu werden; ohne diese wird er durch Basen leicht angreifbar. Auf weitere Untersuchungen mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysatoren wurde Aufgrund dieser Erkenntnisse verzichtet.

### 5.3.3. Pd/TiO<sub>2</sub>-Festbettkatalysatoren

In Abbildung 5-14 sind die Ergebnisse der Untersuchungen mit unterschiedlichen TiO<sub>2</sub>-Trägerkatalysatoren graphisch dargestellt. Neben den Umsätzen der Edukte sind Ausbeuten an den Haupt- (DIA) und den Nebenprodukt (IM) sowie die Gesamtausbeute an aminierten Produkten zu sehen. Die Gesamtausbeute setzt sich aus analytisch nachweisbare aminierte Produkte DIA-1, DIA-2, DGPA und DGA zusammen und kann als ein Maß für die Reaktivität des Katalysators betrachtet werden. Die zugehörigen Raum-Zeit-Ausbeuten sind der Abbildung 5-15 zu entnehmen.

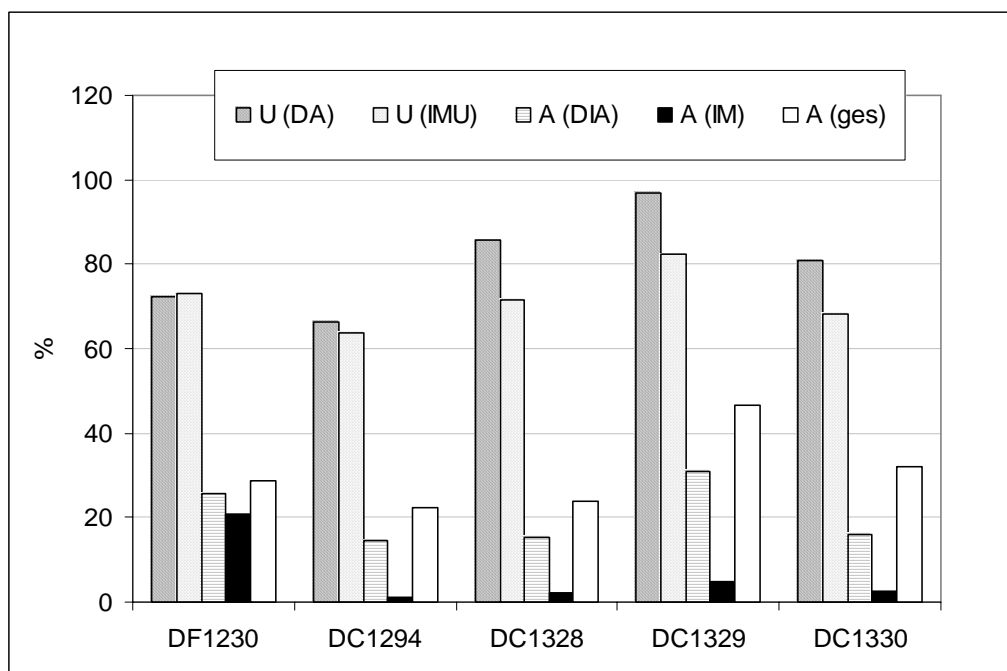


Abb. 5-14: Vergleichende Darstellung der kinetischen Daten beim Einsatz von 1 %-igen Pd/TiO<sub>2</sub> Festbettkatalysatoren.

Diesen Ergebnissen ist zu entnehmen, dass für die reduktive Aminierung die TiO<sub>2</sub> geträgerten Festbettkatalysatoren besser geeignete sind als die auf Aktivkohlebasis. Die deutlich geringere Farbintensität der Reaktionslösungen nach 24 h deutet auf eine niedrige Nebenproduktbildung beim Einsatz der Pd/TiO<sub>2</sub>-Katalysatoren hin.

Der Katalysator DC1329 zeigt unter den TiO<sub>2</sub>-Katalysatoren bei allen Vergleichsparametern die besten Ergebnisse. Dieses Verhalten deutet auf eine größere Hydriergeschwindigkeit der gebildeten Schiff'schen Base im Vergleich zur Isomaltulose und auf einen hohen Isomerisierungsgrad der Isomaltulose hin. Das Produktverhältnis zwischen aminierten Produkten und Hydrierprodukten ist bei allen anderen Katalysatoren fast gleich, außer beim DF1230. Das Anfangsaktivitätsverhalten dieses Katalysators  $RZA(IM) \gg RZA(DIA)$  deutet auf eine selektivere Hydrierung als Aminierung hin, jedoch zeigen die Ausbeutewerte nach 24 h, dass sich während der Reaktion die Selektivität zu Gunsten des Aminierungsprodukts gewendet haben muss.

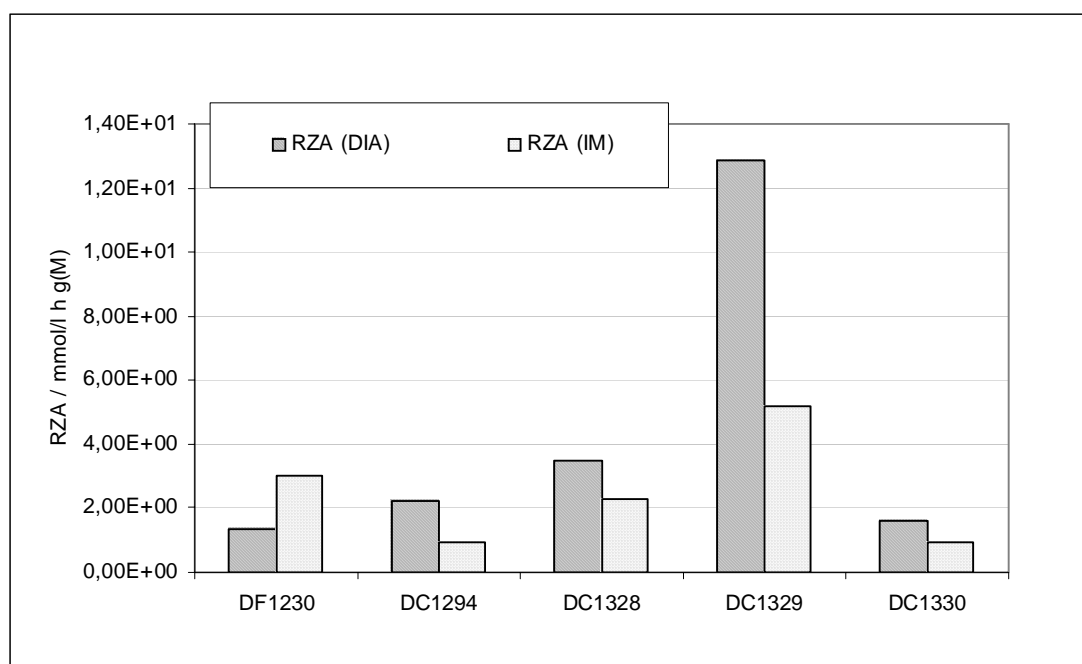


Abb. 5-15: Aktivitätsvergleich zwischen Direkthydrierung und reduktive Aminierung bei Pd/TiO<sub>2</sub> Katalysatoren unter Standardbedingungen.

Dieses Verhalten kann durch die Unterschiede in den Bildungsgeschwindigkeiten erklärt werden: die Isomerisierung von Isomaltulose ist schneller als die Hydrierung, dagegen verläuft die Bildung von Dodecylisomaltamin aus Isomaltose deutlich langsamer ( $r_{(IMU \rightarrow IMO)} > r_{(IMU \rightarrow IM)} > r_{(IMO \rightarrow DIA)}$ )<sup>12</sup>. Mit zunehmender Reaktionsdauer wird jedoch das Konzentrationsverhalten  $IMO/IMU \gg 1$  und damit nimmt die reduktive Aminierung zu. Bei den anderen Katalysatoren (DC1294, DC1328, DC1330) ist die Hydrieraktivität allgemein so niedrig, dass die Hydrierung sowie die Aminierung, unabhängig von hoher Isomaltosekonzentration, gleichermaßen gebremst werden. Es ist zu erwarten, dass neben den Reaktionsteilnehmern der Trägertyp ein entscheidender Faktor ist.

Diese beiden unterschiedlichen Katalysatortypen (DF1230 und DC1294) wurden, um die Entwicklung des katalytischen Verhaltens bei langer Betriebszeit zu studieren, jeweils in einer Reihe aufeinanderfolgender Versuche eingesetzt. Die Umsätze und Ausbeuten dieser Reihenuntersuchungen sind in Abbildung 5-16a und b dargestellt.

<sup>12</sup>:  $r_{(IM)}$ : Bildungsgeschwindigkeit von Isomalt;  $r_{(IMO)}$ : Bildungsgeschwindigkeit von Isomaltose.

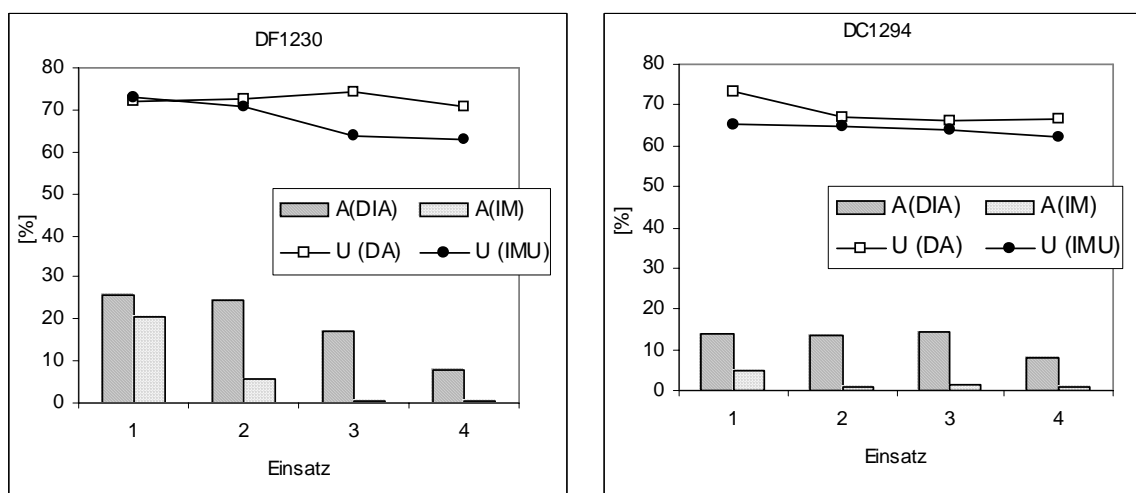


Abb. 5-16: Vergleich der kinetischen Daten bei aufeinanderfolgenden Reihenuntersuchungen zweier unterschiedlicher Pd/TiO<sub>2</sub>-Katalysortypen a) DF1230; b) DC1294.

Das Verhalten der kinetischen Größen sind in beiden Fällen identisch. Der hohe Dodecylaminsatz und die Abnahme der DIA-Ausbeute deuten auf eine Adsorption des Amins auf der Oberfläche und eine hohe Nebenproduktbildung hin. Diese beiden Effekte führen zur Desaktivierung des Katalysators und zu weiter abnehmenden Ausbeuten. Dieser Trend ist in den Abbildungen deutlich zu erkennen.

Um den Zusammenhang zwischen der Adsorption des Amins bzw. den Nebenprodukten und der Aktivität zu untersuchen, wurde ein Experiment mit Adsorbat-Zusätzen durchgeführt. Durch den Zusatz von Aktivkohle wurden alternative Angriffsflächen für die Adsorption von Dodecylamin und Nebenprodukten zur Verfügung gestellt. Das Experiment wurde folgendermaßen durchgeführt: in zwei Reihen von jeweils vier aufeinanderfolgenden Versuchen mit 1 %-igem Pd/TiO<sub>2</sub>-Katalysator (DC1294) wurden die kinetischen Daten gemessen. In der ersten Reihe wurde der Katalysatorkorb mit 50 ml Katalysator und 50 ml Glasperlen befüllt. In der zweiten Reihe wurde statt Glasperlen jeweils 50 ml Aktivkohle<sup>13</sup> dem Katalysator zugesetzt. Alle Reaktionen liefen unter Standardbedingungen. Die erhaltenen kinetischen Daten sind in der Abbildung 5-17 vergleichend dargestellt.

<sup>13</sup>: Lurgi Aktivkohle: Epibon MC-n 12x40

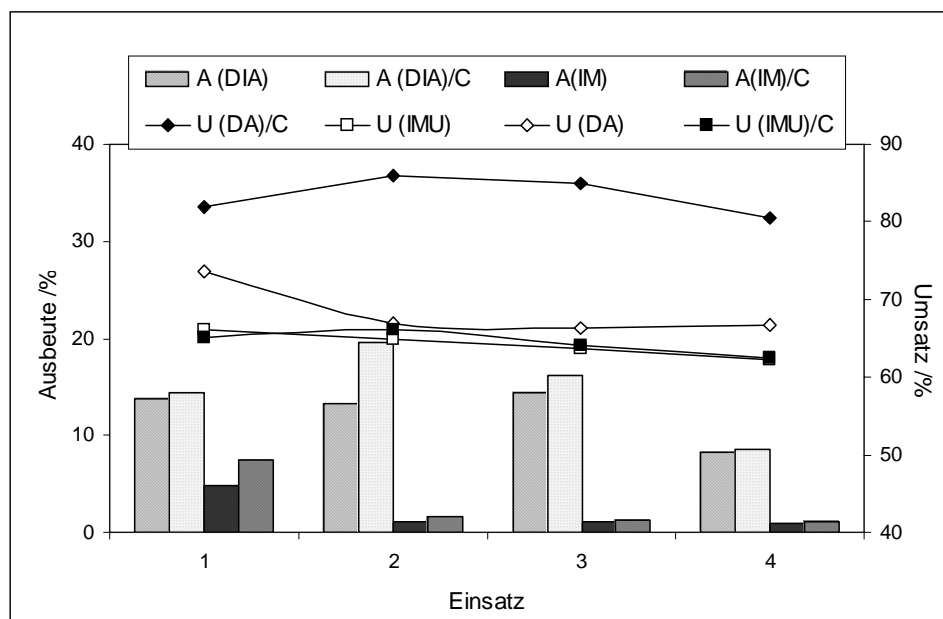


Abb. 5-17: Darstellung zweier Reihenversuche, einer davon mit 50 ml Aktivkohlezusatz.

Aus dem Diagramm ist abzulesen, dass bei dem Zusatz von Aktivkohle der Umsatz von Dodecylamin bei gleichbleibendem Isomaltuloseumsatz um 20 % gestiegen ist. Die Ausbeuten bezüglich des Hauptprodukts und Isomalt sind etwas angestiegen. Die Reaktionsgeschwindigkeiten mit einem zusätzlichen Adsorbat liegen höher als bei den Versuchen ohne Aktivkohlezusatz. Diese Entwicklung kann man, wie oben erwähnt, mit der Zunahme der für die Reaktion zur Verfügung stehenden aktiven Oberfläche begründen. Jedoch gelingt es nicht, den Aktivitätsverlust ganz zu verhindern, da die Maillard-Produktbildung, die in der homogenen Phase stattfindet, nicht gebremst wird. Ein stetig zunehmender Ausbeuteverlust war in beiden Fällen nach dem dritten Batch-Einsatz zu beobachten. Es ist wahrscheinlich, dass der Aktivkohlezusatz trotz höherer Oberfläche im Laufe der Reaktion von Nebenprodukten gesättigt wird und die Wirkung nachläßt. Die Komplexität des Desaktivierungsprozesses liegt darin, dass die niedrige Aktivität die Nebenproduktbildung relativ beschleunigt und diese wiederum durch Adsorption auf die Katalysatoroberfläche die Aktivität weiter herabsetzt.

Durch Zusatz einer in der Reaktion nicht beteiligten Substanz die Aktivität aufrecht zu erhalten bzw. eine hohe Selektivität zu erreichen ist in komplexeren Systemen wie der reduktiven Aminierung sehr schwierig, da bei solchen Ansätzen mit vielen Einflussfaktoren gerechnet werden muss. Sinnvoll wäre es einen aktiven Katalysator so zu modifizieren, dass er eine erhöhte Selektivität in die gewünschte Richtung aufweist. Bei der reduktiven Aminierung mit langkettigen Aminen wäre es wünschenswert einen Katalysator zu haben, der

die Isomerisierung von Isomaltulose zu Isomaltose beschleunigt oder die Isomaltulose selektive direkt zum Hauptprodukt führt, in diesem Fall DIA-2. Im Gegensatz zu Isomaltulose verläuft die Reaktion bei Isomaltose schneller und ohne unerwünschte Nebenprodukte. Außerdem ist die Direkthydrierung zu Isomalt bei Isomaltose langsamer als bei Isomaltulose.

Aus der Literatur ist bekannt, dass durch Dotierung bzw. Doping der Katalysator positiv beeinflusst werden kann (Abschnitt 3.3.2.3). Jedoch gibt es in dieser Hinsicht keine Regeln; die Verbesserung der katalytischen Eigenschaften wird empirisch durch Versuche festgelegt.

#### 5.3.4. Einfluss von Zusatzstoffen auf Pd/TiO<sub>2</sub>-Katalysator

Für die Dotierung diente als Basiskatalysator der 1 %-ige Pd/TiO<sub>2</sub>-Katalysator DC1329. Bevor der Einfluss durch die Dotierungen untersucht werden konnte, wurde der Basiskatalysator zuerst in vier repeated batch Versuchen auf dessen Langzeit-Verhalten bei der reduktiven Aminierung untersucht. Die Tabelle 5-7 zeigt die gefundenen Raum-Zeit-Ausbeuten bezüglich der zwei Hauptreaktionen, nämlich die reduktive Aminierung und die Hydrierung. In der Abbildung 5-18 sind die weiteren kinetischen Daten graphisch dargestellt.

Tab. 5-7: Die Raum-Zeit-Ausbeuten bezüglich DIA und IM bei vier aufeinanderfolgenden Versuchen mit DC1329.

Einsatz	RZA(DIA) / mmol l <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> g(M) <sup>-1</sup>	RZA(IM) / mmol l <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> g(M) <sup>-1</sup>
1	1,29E+01	5,17E+00
2	1,50E+01	2,34E+00
3	4,89+00	5,93E-01
4	4,03+00	6,28E-01

Diese Ergebnisse zeigen, dass nach einer Anlaufphase eine Desaktivierung des Katalysators initiiert wird. In Folge dessen konnte die Ausbeute des Hauptprodukts nicht auf dem gewünschten Niveau gehalten werden. Wie in dem vorangegangenen Abschnitt diskutiert, existiert wahrscheinlich ein Zusammenhang zwischen der Adsorption von Nebenprodukten und der Reaktivität.



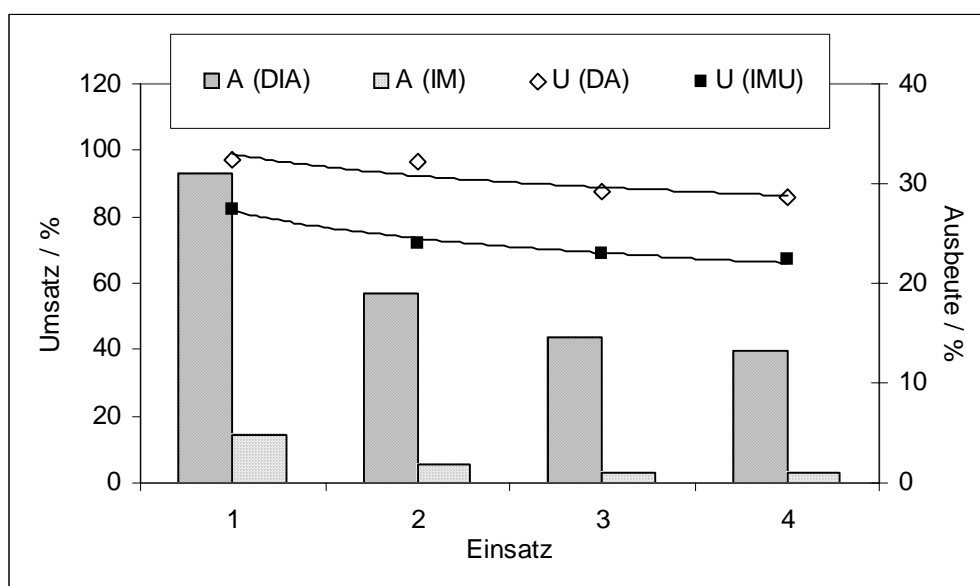


Abb. 5-18: Vier aufeinanderfolgende Versuche mit dem Pd/TiO<sub>2</sub>- Basiskatalysator DC1329.

Ob nun durch Dotierung mit einem weiteren Metall diese negative Tendenz gebremst oder sogar revidiert werden kann, wurde im weiteren Verlauf des Experiments untersucht. In der Tabelle 5-8 sind die untersuchten Katalysatoren und deren Dotierungen qualitativ und quantitativ aufgelistet.

Tab. 5-8: Auflistung der Dotierungen.

Bezeichnung	Dotierung	Massenanteil / %
DC8056	Ag	1,01
DC1336	Sn	1,12
DC1341	Sn	0,56
DC1342	Sn	2,23
DC1344	Mg	0,89
DC1345	In	1,08

Die Angaben zur Präparation dieser Katalysatoren sind vom Hersteller nicht zur Verfügung gestellt worden. In Abbildung 5-19 und Tabelle 5-9 sind die wichtigsten Vergleichsparameter der bisherigen Untersuchungen zusammengefasst worden. Zum Vergleich sind die Ergebnisse des Basiskatalysators (DC1329) mit aufgeführt.

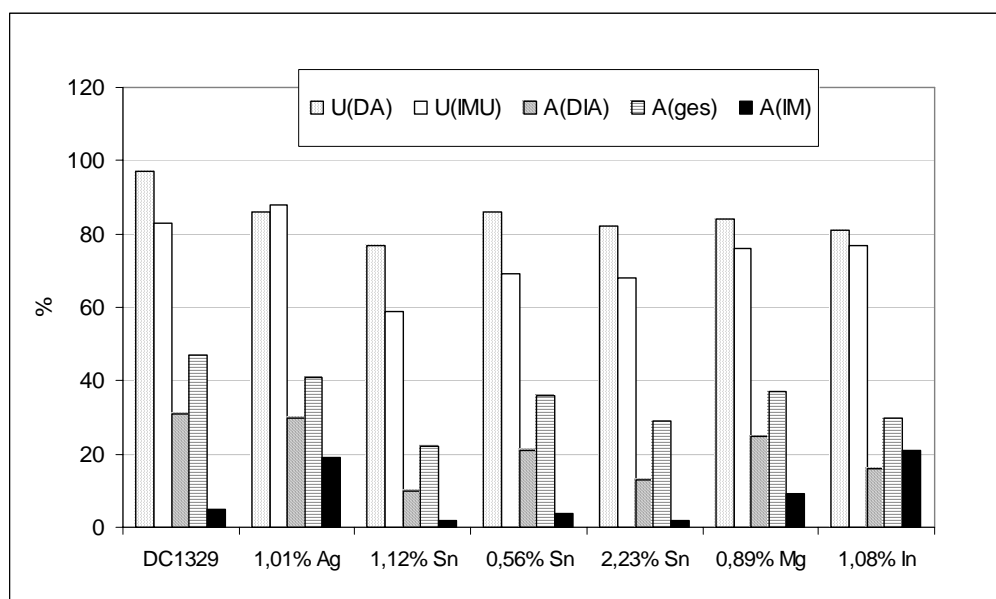


Abb. 5-19: Umsatz- und Ausbeutedaten der dotierten und des Basiskatalysators (DC1329) unter Standardbedingungen (15 MPa, 50 °C, pH 11, IMU/DA = 1,5 mol/mol; Vergleich nach 24 h Reaktionszeit).

Tab. 5-9: Raum-Zeit-Ausbeute-Daten der dotierten und des Basiskatalysators.

Katalysator	RZA(DIA) / mmol l <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> g (M) <sup>-1</sup>	RZA(IM) / mmol l <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> g (M) <sup>-1</sup>
DC1329	1,29E+01	5,17E+00
DC8056	4,93E+00	9,48E+00
DC1336	2,05E+00	9,96E-01
DC1341	3,89E+00	2,24E+00
DC1342	3,81E+00	9,34E-01
DC1344	5,20E+00	5,06E+00
DC1345	3,64E+00	8,14E+00

Die Dotierung zeigte keine erkennbare Wirkung auf Aktivität und Ausbeute. Eine Umverteilung der Produktzusammensetzung ist jedoch zu beobachten (Abbildung 5-19). Eindeutig zu erkennen ist die negative Wirkung der Zinn- und Indium-Dotierungen auf die Hauptreaktion. Bei Dotierung mit Indium ist dieser Effekt eindeutig erkennbar.

Um den Einfluss des Dotierungsanteils auf die Kinetik zu studieren, wurden drei mit unterschiedlichem Massenanteil Zinn dotierten Basiskatalysatoren bei der reduktiven Aminierung unter Standardbedingungen eingesetzt und die Ergebnisse miteinander

verglichen. Die wichtigen kinetischen Daten dieser Untersuchungen sind in Abbildung 5-20 dargestellt.

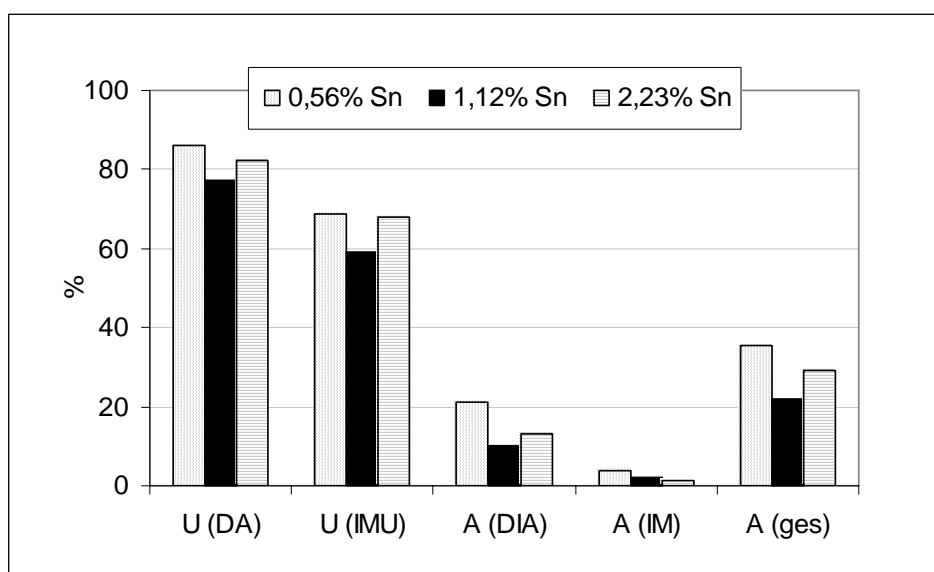


Abb. 5-20: Kinetische Daten von drei unterschiedlich dotierten Sn-Pd/TiO<sub>2</sub>-Katalysatoren.

Bei allen drei Sn-dotierten Katalysatoren (DC1336, DC1341 und DC1342) liegen die DIA-Ausbeuten zwischen 10 und 20 %. Damit gehören sie zu den nicht selektiven unter den untersuchten TiO<sub>2</sub>-Katalysatoren. Alle drei Proben zeigen eine auffallend niedrige Tendenz zur Direkthydrierung zu Isomalt. Desweiteren besteht kein linearer Zusammenhang zwischen dem Dotierungsanteil und der Reaktivität bezüglich der Aminierung. Der Katalysator mit niedrigerem Sn-Anteil von 0,56 % zeigt die beste katalytische Leistung unter den Proben. Der DC1336 Katalysator mit 1,12 % Sn-Anteil liefert die verhältnismäßig schlechtesten Ergebnisse. Dagegen liegt der mit 2,23 % Dotierte genau zwischen den beiden anderen.

Der Ag-dotierte DC8056 zeigte hohe Anfangsaktivität bezüglich des Hydrierprodukts auf Kosten der Aminierungsreaktion. Bei fast gleich bleibender DIA-Bildung wurde die Bildung von weiteren aminierten Produkten zu Gunsten des Hydrierprodukts zurückgedrängt. Um das Verhalten bei zunehmender Einsatzdauer zu studieren, wurde dieser Katalysator (DC8056) bei zwei weiteren Ansätzen wiederholt eingesetzt. Die Ergebnisse sind der Abbildung 5-21 zu entnehmen.

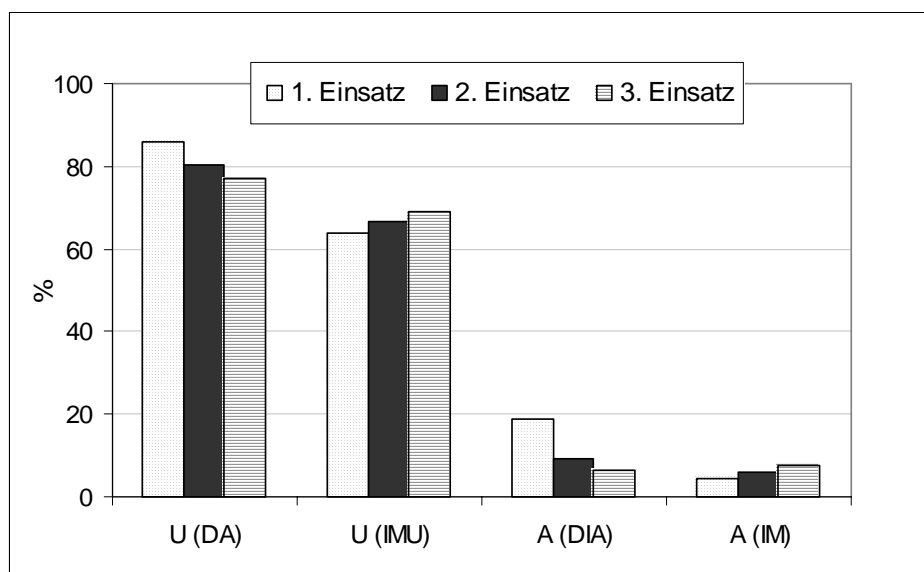


Abb. 5-21: Drei aufeinanderfolgende Versuche mit Ag-Pd/TiO<sub>2</sub>-Katalysator DC8056 unter Standardbedingungen.

Die Aktivität des Ag-dotierten Katalysators bezüglich der Aminierung nimmt bei weiteren Einsätzen drastisch ab. Dieses Verhalten wurde auch beim Basiskatalysator beobachtet (Abbildung 5-18). Jedoch scheint die Silber-Dotierung die Hydrierung von Isomaltulose selektiv zu fördern.

Der DC1344 ist ein mit Mg dotierte Pd/TiO<sub>2</sub>-Katalysator. Nach Herstellerangaben wurde der Katalysator mit einer Salzlösung von MgCl<sub>2</sub> (0,89 % Mg (g/g)) dotiert. Dieser Katalysator zeigt unter den untersuchten dotierten Katalysatoren die höchste Aktivität bezüglich der Aminierung. Die Anfangsaktivitäten der Aminierung und Hydrierung haben ungefähr die gleichen Werte, aber nach 24 h Reaktionszeit beträgt die Isomaltkonzentration etwa die Hälfte von der des Hauptprodukts (Abbildung 5-22).

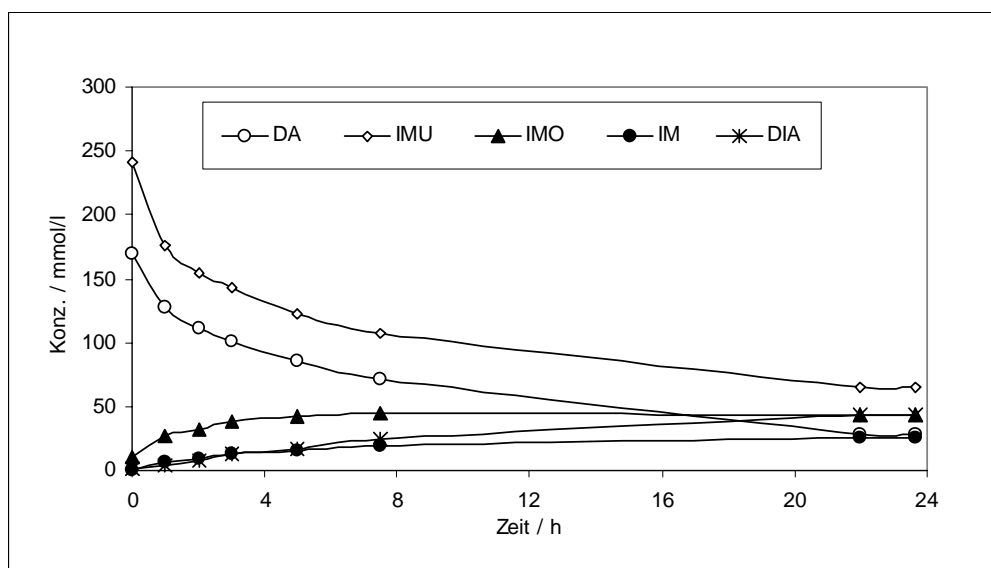


Abb. 5-22: Konzentrationsverlauf bei der reduktiven Aminierung mit dem Mg-Pd/TiO<sub>2</sub>-Katalysator.

Es ist bekannt, dass Dodecylisomaltamin selektiv aus Isomaltose und Isomalt bevorzugt aus Isomaltulose gebildet werden. Im Hinblick auf diese Erkenntnisse ist die Dotierung mit Magnesium als positiv zu bewerten. Die Mg-Dotierung beschleunigt sehr wahrscheinlich die Isomerisierung von Isomaltulose und dadurch die Bildung vom Dodecylisomaltamin bei gleichzeitigem Verbrauch von Isomaltulose, welche für Bildung von Isomalt notwendig ist.

Bei aufeinander folgenden Einsätzen scheint bei gleich bleibender Anfangsaktivität bezüglich der Aminierung die Ausbeute an DIA zu steigen. Allerdings bleibt die Leistung dieses Katalysators unter dem Niveau des Basiskatalysators. Die Aktivitäten sind als Raum-Zeit-Ausbeuten in Tabelle 5-10 wiedergegeben. Die Umsätze und Ausbeuten von den ersten drei Einsätzen sind in Abbildung 5-23 zu sehen.

Tab. 5-10: Raum-Zeit-Ausbeuten bei aufeinanderfolgenden Versuchen mit dem Mg-Pd/TiO<sub>2</sub>-Katalysator.

Einsatz	RZA(DIA) / mmol l <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> g(M) <sup>-1</sup>	RZA(IM) / mmol l <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> g(M) <sup>-1</sup>
1	5,20E+00	5,06E+00
2	5,16E+00	2,38E+00
3	5,16E+00	2,20E+00

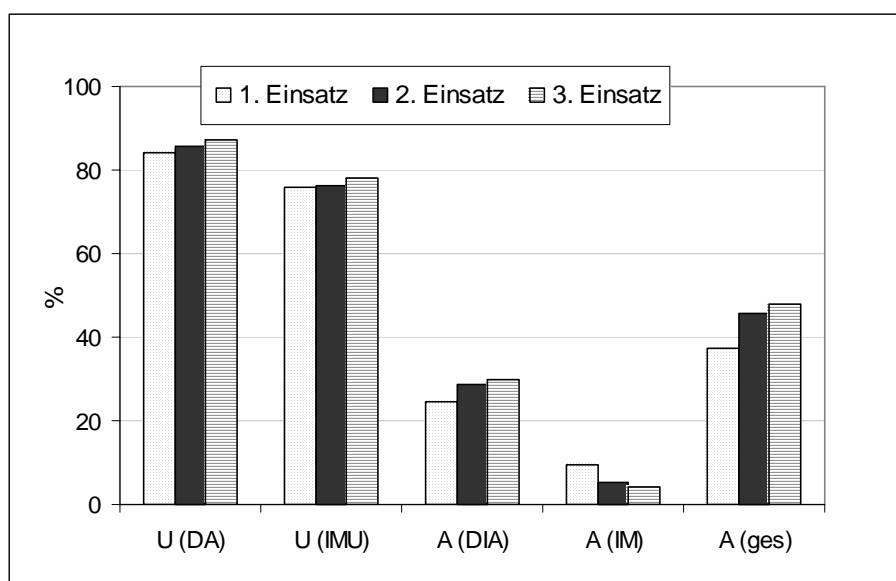


Abb. 5-23: Aufeinander folgende Versuche mit dem Mg-Pd/TiO<sub>2</sub>-Katalysator DC1334.

Zusammengefasst kann gesagt werden, dass von den untersuchten dotierten 1 %-igen Pd/TiO<sub>2</sub> Katalysatoren die Mg-Dotierung eine positive Wirkung auf die Selektivität zeigt, aber die katalytische Wirkung nicht ausreichend ist.

### 5.3.5. Pd/ZrO<sub>2</sub>-Festbettkatalysatoren

Die ersten Ergebnisse der Untersuchung mit dem 1 %-igen Pd/ZrO<sub>2</sub>-Katalysator DF1233 sind in der Tabelle 5-11 mit dem Referenzkatalysator 5 %-iger Pd/C Suspension (HK0239) vergleichend dargestellt. Die kinetischen Daten des Suspensionskatalysators dienen hierbei nur als hypothetische Grenzwerte. Ein realistischer und relevanter Vergleich soll nur unter Festbettkatalysatoren erfolgen, da die Aufgabe in der Entwicklung eines Festbettkatalysators besteht.

Tab. 5-11: Vergleich der Ergebnisse von 1 %-igen Pd/ZrO<sub>2</sub> Katalysator DF1230 im Vergleich mit Pd/C-Suspensionskatalysator.

Katalysator	Pd/C	Pd/ZrO <sub>2</sub>
U(DA) / %	87	77
U(IMU) / %	97	70
A(DIA) / %	72	30
A(ges) / %	78	38
A(IM) / %	42	12
RZA(DIA) / mmol l <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> g(M) <sup>-1</sup>	8,88E+01	1,99E+00
RZA(IM) / mmol l <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> g(M) <sup>-1</sup>	8,76E+01	2,58+00

Verglichen mit den bisher untersuchten Festbettkatalysatoren zeigt der Zirkondioxid-Katalysator relativ hohe Aktivitäten und Ausbeuten bezüglich des Hauptprodukts. Die Ausbeute an gesamtaminierten Produkten liegt dreimal höher als das von Isomalt und besteht hauptsächlich aus dem Hauptprodukt.

Aufgrund dieser positiven Tendenz bezüglich der reduktiven Aminierung wurden weitere Zirkondioxid-Katalysatoren von unterschiedlichen Herstellern getestet. In Abbildung 5-24 sind Umsätze und Ausbeuten der Pd/ZrO<sub>2</sub>-Katalysatoren vergleichend dargestellt. Die Raum-Zeit-Ausbeute-Werte sind der Tabelle 5-12 zu entnehmen.

Den ersten Hinweis für die katalytische Leistung erhält man von der Farbqualität der Reaktionslösung. Ändert sich die Farbe während der Reaktion nur wenig, so spricht das für eine hohe Aktivität und Selektivität des Katalysators. In den Versuchen mit Pd/ZrO<sub>2</sub>-Katalysatoren ist die Farbqualität der Reaktionslösungen erheblich besser als bei den bisherigen Untersuchungen. Dies deutet auf eine niedrige Nebenproduktbildung bzw. Desaktivierung hin. Diese Methode ist ohne eine UV/VIS-Nachweis zwar nicht systematisch, aber richtungsweisend. Die Bemühungen, das Aktivitätsverhalten mit einer UV/VIS-Methode zu quantifizieren, waren nicht ausschussreich, da die Färbung abhängig von der Zusammensetzung der Proben sich ändert.

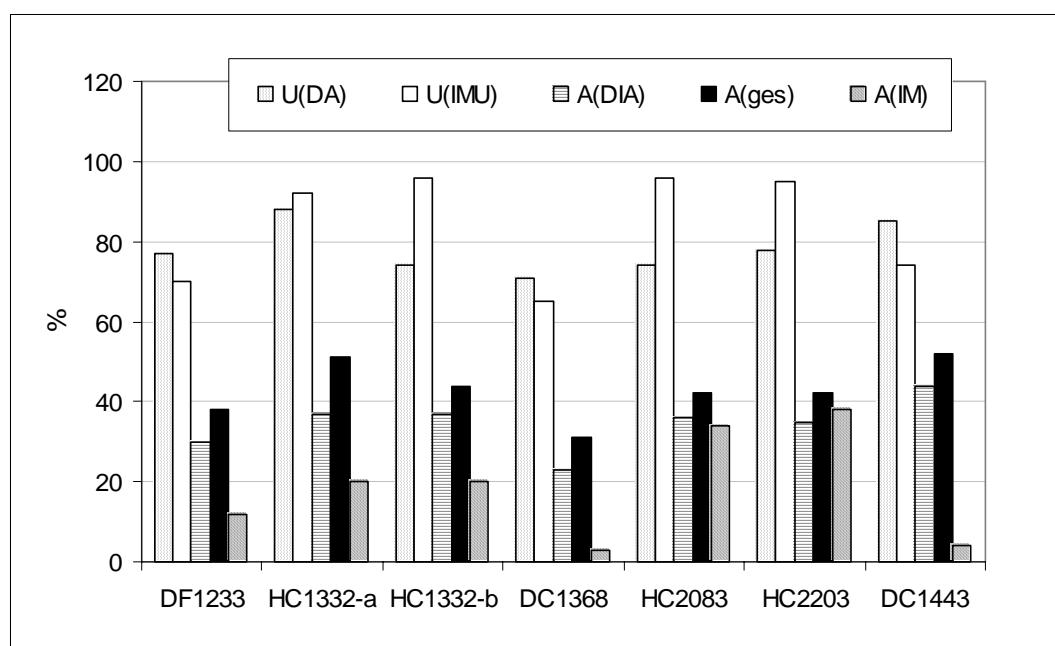


Abb.5-24: Vergleich der Umsätze Ausbeuten von Pd/ZrO<sub>2</sub> Festbettkatalysatoren.

Nach Herstellerangaben sind die Katalysatoren nach zwei unterschiedlichen Methoden präpariert worden. Sie sind zum einen Teil den Schalen- und zum anderen Teil den imprägnierten Katalysatortypen zu zuordnen.

Tab. 5-12: RZA–Werte für DIA und IM mit 1 % Pd/ZrO<sub>2</sub>-Katalysatoren unterschiedlicher Typen.

Katalysator	RZA(DIA) / mmol l <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> g(M) <sup>-1</sup>	RZA(IM) / mmol l <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> g(M) <sup>-1</sup>
DF1233*	1,99E+00	2,58E+00
HC1332-a	7,79E+00	6,24E+00
HC1332-b	3,55E+00	1,00E+01
DC1368*	1,97E+00	5,77E-01
HC2089	3,35E+00	1,01E+00
HC2203	3,57E+00	1,36E+01
DC1443*	4,53E+00	1,13E+00

\*: Schalenkatalysator



Alle untersuchten  $\text{ZrO}_2$ -Katalysatoren zeichneten sich unter den Festbettkatalysatoren durch hohe Ausbeuten und Anfangsaktivitäten bezüglich des gewünschten Produkts aus. Nur die Probe (DC1368) wies eine niedrige Ausbeute an DIA (ca. 20 %) auf. Bei näherer Betrachtung der Ausbeuten des Hauptprodukts Dodecylisomaltamins bzw. des Konkurrenzprodukts Isomalt konnte man hier zwei Tendenzen erkennen:

- hohe Ausbeute an beiden Produkten DIA und Isomalt (unselektiv),
- hohe Ausbeute an DIA, aber sehr niedrige Ausbeute an Isomalt (selektiv).

Während die Schalenkatalysatoren selektiv zu aminierten Produkten führen, zeigen durchimprägnierte  $\text{Pd/ZrO}_2$ -Katalysatoren gleich hohe Selektivitäten sowohl für aminierte als auch für hydrierte Produkte. Dies begründet den hohen Umsatz an Isomaltulose beim Einsatz von durchimprägnierten Katalysatoren. Die Katalysatoren mit niedrigeren Ausbeuten an Isomalt sind im Hinblick auf eine technische Umsetzung (hohe Selektivität an aminiertem Produkt) und bezüglich der Produktaufarbeitung vorteilhaft.

Um den Einfluss vom Eduktverhältnis (Isomaltulose zum Dodecylamin) auf die Produktzusammensetzung zu untersuchen wurde eine Reihe von Experimente mit dem Schalenkatalysator DC1368 unter Standardbedingungen durchgeführt. Bei dieser Untersuchung wurde die Konzentration von Dodecylamin gleich gehalten und durch Variieren der Konzentration von Isomaltulose das molare Eduktverhältnis eingestellt. Um den Restamingehalt niedrig zu halten, muss ein IMU/DA-Verhältnis  $> 1$  gewählt werden, da die konkurrierende Hydrierung von Isomaltulose die Produktbildung beeinflusst. In Abbildung 5-25 und Tabelle 5-13 sind die relevanten Daten zum Experiment zusammengefasst.

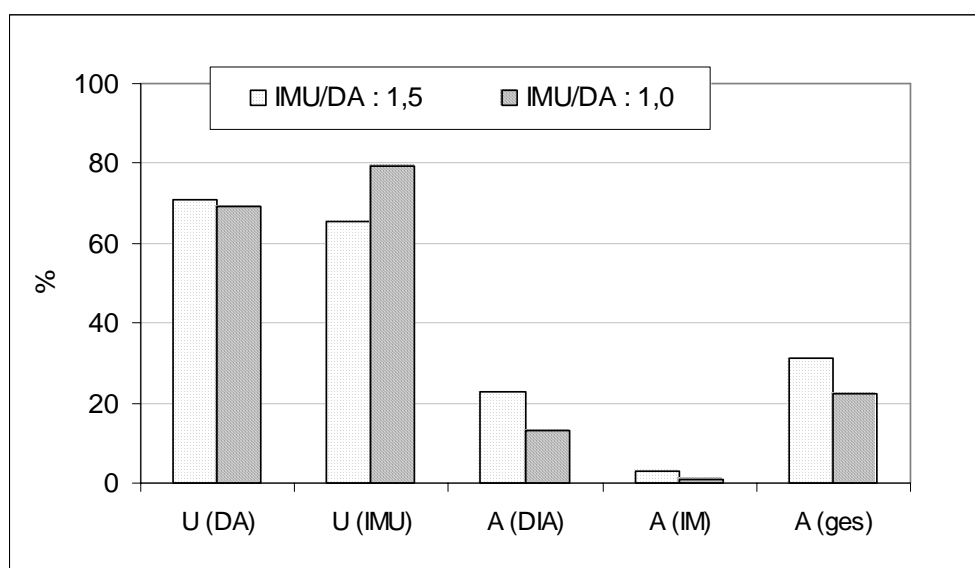


Abb. 5-25: Untersuchung zum Einfluss des molaren Eduktverhältnisses (IMU/DA = 1,5 bzw. 1 mol/mol) mit dem DC1368 Katalysator.

Tab. 5-13 Vergleichsdaten zum Einfluss des molaren Eduktverhältnisses.

Eduktverhältnis (mol/mol)	IMU/DA: 1,5	IMU/DA: 1
U(IMU) / %	65	79
U(DA) / %	71	69
Co IMU / mmol l <sup>-1</sup>	266	181
(Co-Ce) IMU / mmol l <sup>-1</sup>	174	144
Co DA / mmol l <sup>-1</sup>	181	188
(Co-Ce) DA / mmol l <sup>-1</sup>	128	130
Ce DIA / mmol l <sup>-1</sup>	41	24
Ce IM / mmol l <sup>-1</sup>	7,5	0,6
RZA DIA / mmol l <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> g(M) <sup>-1</sup>	1,97E+00	9,26E-01
RZA IM / mmol l <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> g(M) <sup>-1</sup>	5,77E-01	8,70E-01
RZA DA / mmol l <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> g(M) <sup>-1</sup>	7,86E+00	8,92E+00

\*: Co: Anfangskonzentration; (Co-Ce): Verbrauch

Der Verbrauch an Dodecylamin ist, unabhängig vom größeren Unterschied in der IMU-Konzentration, in beiden Fällen fast identisch. Bei einem Eduktverhältnis von 1,5 sind jedoch mehr DIA und IM nach 24 h Reaktionszeit zu finden. Dementsprechend sind auch höhere Raum-Zeit-Ausbeuten bezüglich DIA und IM zu beobachten. Dagegen weist die Aktivität bezüglich *n*-Dodecylamin beim Eduktverhältnis vom 1 (IMU/DA) einen größeren Wert auf. Niedrigere DIA-Ausbeute und höhere DA-Aktivität kann entweder eine hohe

Nebenproduktbildung oder die Adsorption auf der Oberfläche bedeuten. Daraus resultiert eine Verminderung der Produktausbeute bzw. der Katalysatoraktivität. Es scheint so, wenn das IMU/DA-Verhältnis eine bestimmte Grenze unterschreitet, dass die beiden Konkurrenzreaktionen, Hydrierung von gebildeten Schiff'schen Basen zu aminierten Produkten und Hydrierung von Zuckern zu Zuckeralkoholen, langsamer ablaufen. Die beobachteten Konzentrationsverläufe (Abbildung 5-26) bestätigen diese Vermutung.

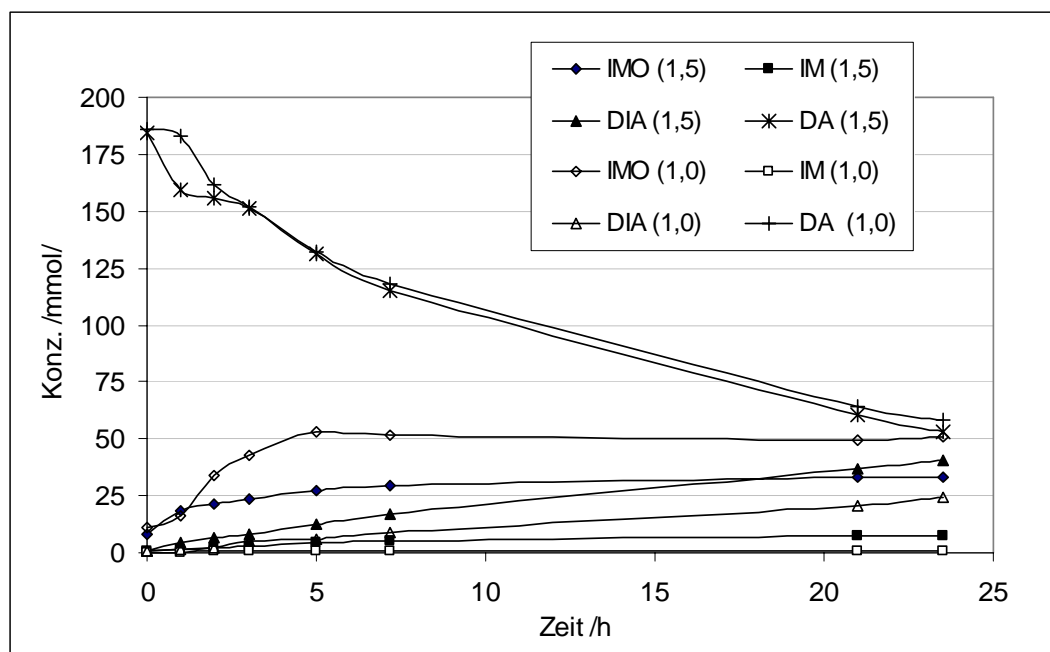


Abb. 5-26: Konzentrationsverläufe bei Versuchen mit molarem Eduktverhältnis von 1,5 bzw. 1,0 (IMU/DA).

Bei einem Eduktverhältnis vom 1 (mol/mol) wurde nach 24 h eine große Konzentration vom Isomerisierungsprodukt Isomaltose in der Reaktionslösung gefunden. Nach dem vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus sollte diese unverzüglich in DIA-1 überführt worden sein. Die unvollständige Umsetzung der Isomaltose kann nicht allein mit mangelnder Katalysatoraktivität erklärt werden, da im Fall von IMU/DA = 1,5 die Reaktion effektiver verlief. Es scheint, dass beim Unterschreiten eines bestimmten IMU/DA-Verhältnisses die Nebenprodukte bevorzugt gebildet werden und die Hauptreaktion zurückgedrängt wird.

Einige der untersuchten Pd/ZrO<sub>2</sub>-Katalysatoren wurden, um ihr Verhalten bezüglich Standzeit zu testen, bei mehreren aufeinanderfolgenden Versuchen wiederholt eingesetzt. In Abbildung 5-27 sind die Ergebnisse der Untersuchungen zweier Katalysatoren vergleichend dargestellt. Es handelt sich dabei jeweils um ein Beispiel von Schalen- (DC1368) und durchimpägniertem (HC1332-a) Typ des Pd/ZrO<sub>2</sub>-Katalysators.

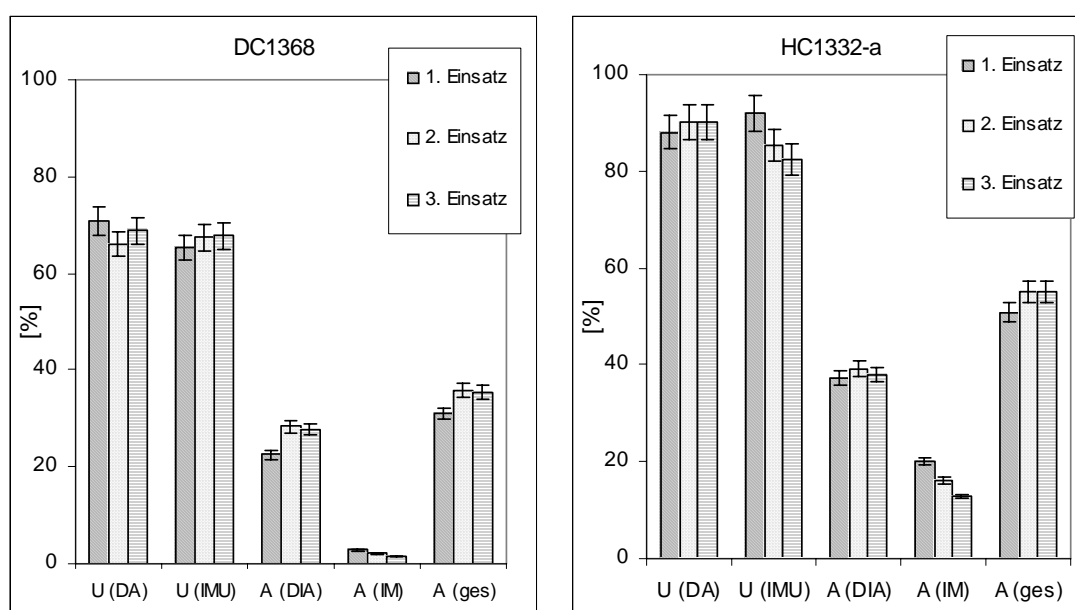


Abb. 5-27: Relatives Verhalten von zwei Pd/ZrO<sub>2</sub>-Katalysatoren unterschiedlichen Types DC1368 (Schalenkat.) und HC1332-a (durchimpägniert) in mehrfachem Einsatz bei der reduktiven Aminierung.

Tab. 5-14: RZA-Daten zu den Standzeituntersuchungen mit Pd/ZrO<sub>2</sub> Katalysatoren DC1368 (Schalenkat.) und HC1332-a (durchimpägniert); RZA in mmol l<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> g(M)<sup>-1</sup>.

Einsatz	RZA (DIA)	RZA (IM)	RZA (DA)*
<b>DC1368</b>			
1	1,97E+00	5,77E-01	7,86E+00
2	2,15E+00	5,28E-01	8,65E+00
3	1,94E+00	4,69E-01	5,12E+00
<b>HC1332-a</b>			
1	5,51E+00	7,34E+00	1,68E+01
2	7,79E+00	6,24E+00	2,26E+01
3	7,34E+00	4,37E+00	2,05E+01

\*: RZA(DA) bezieht sich auf Abnahme der DA-Konzentrationen

Der Unterschied im Selektivitätsverhalten der Katalysatortypen ist in der Abbildung eindeutig zu erkennen. Bei gleichbleibenden DIA-Ausbeuten nimmt der Anteil an Isomalt in den beiden Reihen stetig ab. Die Aktivitätsdaten bezüglich DIA, IM und DA (Abnahme) in Tabelle 5-14 zeigen eine positive Tendenz bezüglich der gewünschten Reaktion.

Bei weiteren Pd/ZrO<sub>2</sub>-Katalysatoren (HC2203, HC2089 und HC1332-b) wurde ein ähnliches Verhalten beobachtet. Der HC2203-Katalysator zeigte ein identisches Verhalten mit dem HC1332-a Katalysator (Tabelle 5-15). Obwohl der HC2203 mit ca. 52 m<sup>2</sup>/g BET-Oberfläche nur die Hälfte des HC1332-a (108 m<sup>2</sup>/g) darstellt, sieht der Verlauf von Vergleichsparametern dennoch sehr ähnlich aus.

Abb. 5-15: Umsatz, Ausbeute und RZA Daten mit HC2203-Katalysator; Angaben zu Umsätze und Ausbeuten in % und RZA in / mmol l<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> g(M)<sup>-1</sup>.

Einsatz	U (DA)	U (IMU)	A (DIA)	A (IM)	RZA (DIA)	RZA (IM)
1	78	95	35	38	3,57E+00	1,36E+01
2	76	94	43	30	5,19E+00	9,73E+00
3	81	89	42	27	5,35E+00	8,25E+00

Eine nähere Betrachtung der kinetischer Daten aller gemessenen Katalysatoren zeigt, dass bei ZrO<sub>2</sub> Trägerkatalysatoren, die „Differenz“ (nicht nachweisbarer Anteil an Aminumsatz) nach den Suspensionskatalysatoren am niedrigsten ist und bei Standzeituntersuchungen nur sehr wenig variiert. Es scheint, dass der Zirkoniumdioxidträger eine sehr niedrige Affinität zu Aminen und aminierten Produkten besitzt. Vielleicht ist dies auch der Grund dafür, dass bei Standzeituntersuchungen die Reaktionslösungen nach 24 h zwar eine hell gelbe Farbe annehmen, aber der Katalysator weiterhin eine relativ gute Aktivität bezüglich der reduktiven Aminierung zeigt. Die Neben- bzw. Braunprodukte bleiben mit hoher Wahrscheinlichkeit in der Lösung und werden nicht auf dem Katalysator adsorbiert. Ein denkbarer Grund dafür ist die niedrige BET-Oberfläche des Zirkondioxidträgers.

Mit diesen Ergebnissen wurde festgestellt, dass die Pd/ZrO<sub>2</sub> Katalysatoren von allen bisher untersuchten Katalysatoren am besten geeignet sind. Die Aktivität und Ausbeute bezüglich des Hauptprodukts bzw. der aminierten Produkte muss aber noch optimiert werden. Die Eignung eines Katalysators für technische Anwendungen hängt neben Aktivität und

Selektivität auch von der Langzeitstabilität ab. Um die Langzeitstabilität zu überprüfen wurde dieser Katalysator im weiteren Verlauf der Arbeit Standzeit-Experimenten unterzogen.

### 5.3.5.1. Sulfatierter Pd/ZrO<sub>2</sub>-Festbettkatalysator

Die im basischen Medium ablaufenden Zuckerabbaureaktionen sind zum größten Teil für die Braunproduktbildung und der damit verbundenen Desaktivierung verantwortlich. Es wurde in den früheren Arbeiten versucht durch Zusatz von Säuren (Essigsäure oder Phosphorsäure) den pH-Wert der Reaktion zu senken und damit die Braunproduktbildung zu beeinflussen [78, 157]. Dabei wurde festgestellt, dass zwar bei neutralen pH-Werten der alkalische Zuckerabbau bzw. die Braunproduktbildung zurückgedrängt wird, aber auch die Isomerisierung und die Reaktionsgeschwindigkeit hinsichtlich des Hauptprodukts verschlechtert wurde.

Aus der Literatur ist bekannt, dass durch Sulfatierung auf dem Katalysator saure Zentren erzeugt werden können. Ob sich durch einen sauren Katalysator die Kinetik der reduktiven Aminierung beeinflussen lässt, wurde im weiteren Verlauf der Arbeit untersucht. Für diesen Zweck wurde ein Pd/ZrO<sub>2</sub>-Katalysator gezielt mit sulfatiertem ZrO<sub>2</sub>-Träger (HC2187; pH 4,9) und ein weiterer ohne Sulfatierung (HC2089; pH 7,1) präpariert. Die Sulfatierung erfolgte durch Behandeln des Trägers mit verdünnter Schwefelsäure unter Wärmeeinwirkung. Die Ergebnisse der beiden Katalysatoren sind in Tabelle 5-16 dargestellt.

Tab. 5-16: Vergleichsparameter der Untersuchungen mit sulfatiertem Pd/ZrO<sub>2</sub>-Katalysator (HC2187) und nicht-sulfatiertem Vergleichskatalysator (HC2089), Umsätze und Ausbeute sind in % und die RZA in mmol l<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> g(M)<sup>-1</sup>.

Katalysator	U(DA)	U(IMU)	A(DIA)	A(ges)	A(IM)	RZA(DIA)	RZA(IM)
HC2089	76	94	40	47	33	4,70E+00	9,46E+00
HC2187	54	62	7	10	6	8,89E-01	1,13E+00

Diese Ergebnisse belegen, dass sich die reduktive Aminierung durch Sulfatdotierung nicht in die gewünschte Richtung lenken lässt. Die Ausbeuten und Aktivitäten nehmen in beide Reaktionen drastisch ab und deuten auf eine rasche Desaktivierung hin.

### 5.3.5.2. Pt/ZrO<sub>2</sub>-Katalysator

Ein bei Hydrierungen häufig verwendeter Pt/ZrO<sub>2</sub>-Katalysator (HC2244) wurde im Rahmen der Katalysatorausswahl eingesetzt. Die Ergebnisse sind wider Erwarten anders als bei den bisher untersuchten Katalysatoren. In Abbildung 5-28 ist der Konzentrationsverlauf einer dieser Versuche wiedergegeben.

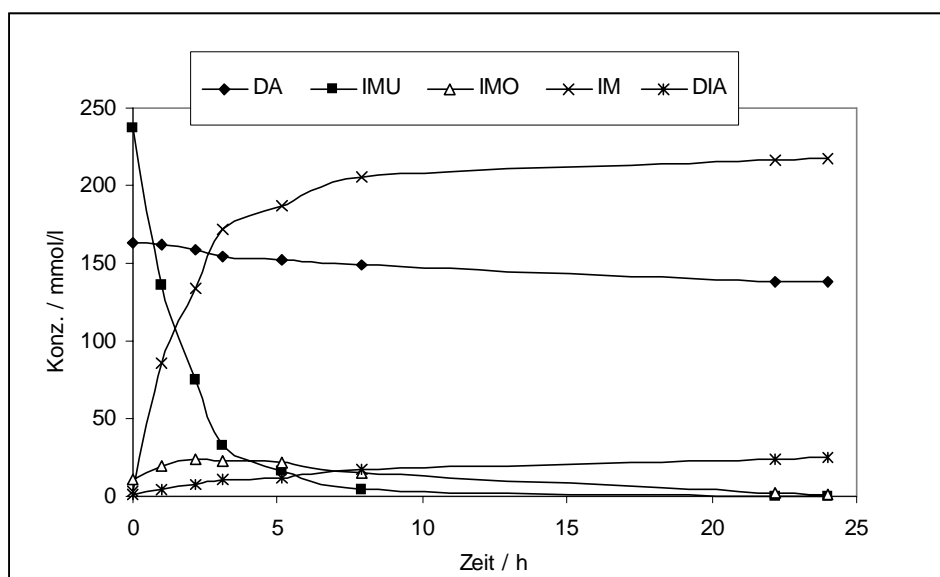


Abb. 5-28: Konzentrationsverlauf bei dem Versuch mit Pt/ZrO<sub>2</sub>-Katalysator (HC2244).

Dieser Katalysator zeichnet sich durch eine sehr hohe Selektivität bezüglich des Hydrierprodukts Isomalt unter den Bedingungen der reduktiven Aminierung aus. Alle untersuchten Katalysatoren zeigen gut vergleichbare Selektivitätsverhältnisse zwischen den aminierten und direkt hydrierten Produkten auf. In keinem Versuch wurde ein so großer Unterschied in den Selektivitäten beobachtet, bei dem das Isomalt selektiv entsteht. Dagegen zeigten die im Vorfeld untersuchten Pd/ZrO<sub>2</sub>-Katalysatoren HC2089 und HC2203 mit dem gleichen Träger wie der Platinkatalysator vergleichbare Ergebnisse untereinander auf aber nicht mit dem Platinkatalysator. Abbildung 5-29 zeigt den Vergleich einiger kinetischen Daten mit Pd/ZrO<sub>2</sub>- (HC2203) und Pt/ZrO<sub>2</sub>- (HC2244) Katalysator jeweils in zwei aufeinanderfolgenden Versuchen.

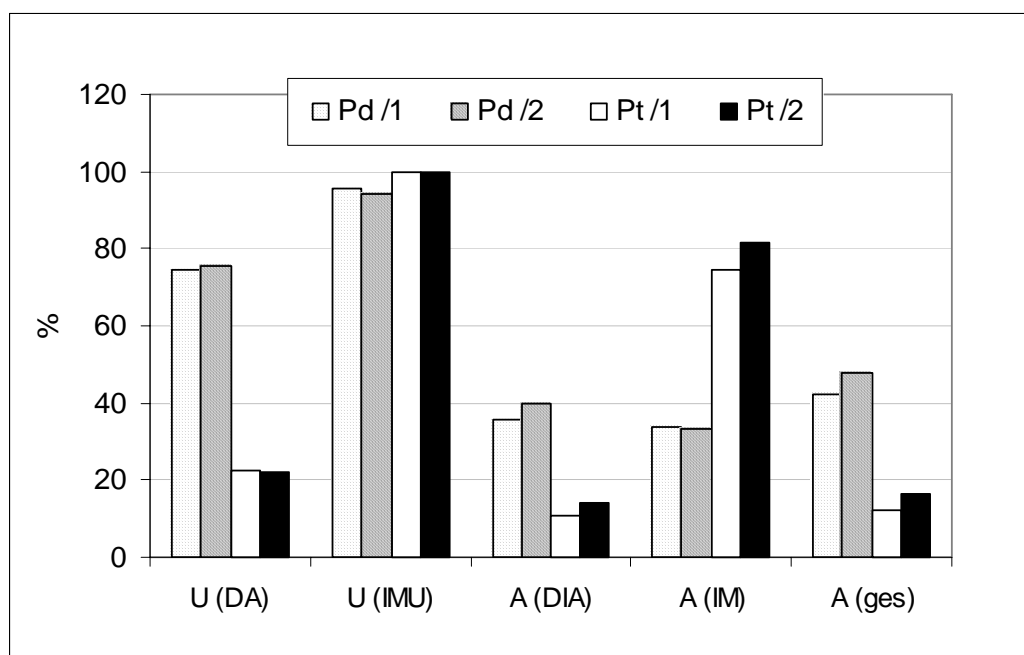


Abb. 5-29: Umsatz- und Ausbeuteverhalten bei Pd/ZrO<sub>2</sub> (HC2203) und Pt/ZrO<sub>2</sub> (HC2244).

Die gemessenen RZA-Werte bestätigten die Tendenz des Pt/ZrO<sub>2</sub>-Katalysators zur Isomaltbildung. Anzumerken ist, dass Dodecylamin in sehr hoher Konzentration in der Reaktionslösung unverbraucht vorliegt aber dabei kaum Nebenprodukte gebildet wurden. Es deutet auf einen niedrigen Aktivitätsverlust durch Adsorption auf der Katalysatoroberfläche hin.

Bei den Versuchen mit dem Pt/ZrO<sub>2</sub> war die Konzentration von Isomaltose während der gesamten Reaktionszeit sehr niedrig. Ausgehend von diesen Ergebnissen kann man nun behaupten, dass eine gemessen niedrige Aktivität bezüglich des aminierten Produkts auf zwei unterschiedlichen Ursachen beruhen kann:

1. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist bei der Hydrierung so groß oder größer als die Isomerisierungsgeschwindigkeit, dass kaum Isomaltose gebildet werden kann und damit auch die Bildung des Hauptproduktes sehr gering ist. In dem Fall ist die Isomaltselektivität groß.
2. Es wird zwar in der homogenen Phase die Isomaltose durch Isomerisierung entstehen, aber der Katalysator ist bezüglich reduktiver Aminierung unselektiv, so dass aus Isomaltose und Isomaltulose das Isomalt entsteht.



In der Abbildung 5-28 ist zu sehen, dass zwar Isomaltulose am Anfang der Reaktion entsteht, aber während der Reaktion nicht durch reduktive Aminierung abgebaut wird sondern durch Hydrierung. Es ist auch deutlich zu erkennen, dass Isomaltose langsamer verbraucht wird als Isomaltulose.

### 5.3.6. Weitere Katalysatoren

Bei der Katalysatorprüfung wurden weitere Katalysatorsysteme für die reduktive Aminierung untersucht. Die wichtigen Daten zu diesen Katalysatoren und die wichtigsten Vergleichsparameter sind in Tabelle 5-17 zusammengefasst.

Tab.5-17: Vergleichsdaten der weiteren Festbettkatalysatorsysteme unter Standardbedingungen, RZA-Werte in  $\text{mmol l}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ g(M)}^{-1}$  angegeben.

	DA1400	DF9261	DC7580	DC4189	HC9642	HK0200
Akt. Met	Ni	Ni	Co	Ru	Pd	Pd
Anteil / %	100	20	43	1	0,5	0,36
Träger	-	NiO/SiO <sub>2</sub> /ZnO	Al	TiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	Ionenaus- -tauscher
U(DA) / %	63	59	43	72	83	83
U(IMU) / %	69	65	81	70	72	62
A(DIA) / %	4,14	2,21	4,51	8,19	15,28	10,35
A(IM) / %	4,04	5,31	18,53	2,02	13,46	1,31
RZA(DIA)	1,3E-02	1,3E-02	1,6E-02	1,9E+00	1,5E+01	4,9E+00
RZA(IM)	5,3E-02	1,4E-02	2,3E-01	1,2E+00	3,0E+01	8,2E-01

Obige Katalysatoren zeigen eine nicht ausreichende Performance für die reduktive Aminierung. Während der Ni-Katalysator (DA1400) bei der Hydrierung von Isomaltulose zu Isomalt sehr gute Ergebnisse zeigt, kommt er auf Grund geringerer Aktivität bezüglich des aminierten Produkts und höherer Maillard-Produkt-Bildung für die reduktive Aminierung nicht in Frage. Ein weiterer Katalysatortyp auf Basis von Kobalt zeigte nicht die erwünschten Ergebnisse. Der HK0200 ist ein Pd/Ionenaustauscher-Katalysator. Durch den basischen Charakter des Trägers sollte die Isomerisierung von Isomaltulose zu Isomaltose begünstigt werden und damit der hohe Isomaltoseanteil in der Reaktionslösung die Reaktion selektiv beeinflussen; aber der erwartete Effekt blieb aus.

### 5.3.7. Zusammenfassung der bisherigen Ergebnisse

Im Rahmen der Katalysatorprüfung wurden mehrere Festbettkatalysatoren unterschiedlicher Art untersucht. Dabei zeigten unter ausgewählten Testbedingungen nur die Katalysatoren auf Palladiumbasis überzeugende Ergebnisse hinsichtlich der reduktiven Aminierung.

Die untersuchten Pd/C-Festbettkatalysatoren zeigen ein sehr schlechtes Aktivitäts- und Selektivitätsverhalten. Pd-Katalysatoren auf Basis Titandioxid und Zirkondioxid zeigen bessere katalytische Eigenschaften, aber  $\text{TiO}_2$  ist nicht Langzeitstabil.

Die Versuche, durch Dotierung des Katalysators mit einem zweiten Metall die katalytische Wirkung zu verbessern, waren nicht erfolgreich. Eine Dotierung mit Magnesium zeigte eine positive Veränderung bezüglich der Produktzusammensetzung.

Alle Pd/ $\text{ZrO}_2$ - Katalysatoren sind in ihrer Performance besser als die der anderen untersuchten Katalysatoren. Sie zeigen zwei unterschiedliche Tendenzen. Zum einen tendieren sie zu hohen Ausbeuten bezüglich Hydrierung und Aminierung, zum anderen wird die Aminierung selektiv gefordert. Es scheint, dass der  $\text{ZrO}_2$ -Träger eine sehr niedrige Affinität zur Adsorption von Aminen besitzt und dadurch ein besseres Aktivitätsverhalten zeigt. Dies lässt den Rückschluss zu, dass die niedrige BET-Oberfläche des  $\text{ZrO}_2$ -Trägers einen großen Einfluss auf diese Eigenschaft haben kann. Ausgehend von diesen Ergebnissen wurden nun Laufzeituntersuchungen sowie kinetischen Untersuchungen mit Pd/ $\text{ZrO}_2$ -Katalysator durchgeführt.

## 5.4. Laufzeituntersuchungen

Die Laufzeit eines Katalysators wird durch Aktivitäts- bzw. Selektivitätsverluste, die unter anderem durch eine Veränderung der chemischen als auch mechanischen Eigenschaften verursacht werden können, limitiert. Bei reduktiver Aminierung wird das Fouling des Katalysators, d. h. die Adsorption von unerwünschten Nebenprodukten auf der Katalysatoroberfläche, als die Hauptursache für den Aktivitätsverlust vermutet.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Langzeitstabilität der Katalysatoren im Repeated-Batch-Verfahren untersucht. Unter allen getesteten Katalysatoren eignet sich nur der Pd/ZrO<sub>2</sub>-Katalysator mit seiner hoher Raum-Zeit-Ausbeute und Selektivität für diese Untersuchungen. Trotz der bisher guten Ergebnisse und beobachteten Farbqualität der Reaktionslösungen bei Pd/ZrO<sub>2</sub> ist nicht auszuschließen, dass sich Fouling mit fortschreitender Reaktionszeit durchsetzt. Die Umsatz- und Ausbeutedaten in der Tabelle 5-16 zeigen, dass trotz hoher Ausbeute eine „Differenz“ zwischen DA-Umsatz und der Gesamtausbeute an aminierte Produkte vorhanden ist. Diese Differenz wird sowohl durch die analytisch nicht erfassbaren Braunprodukte als auch durch das auf der Katalysatoroberfläche adsorbierte Dodecylamin bedingt. Es wurde in diesem Zusammenhang mehrfach diskutiert, dass durch die Variation des Lösungsmittelgemisches die Desaktivierung gebremst oder durch Spülen des Katalysators mit einem geeigneten polaren Lösungsmittel die Aktivität wieder hergestellt werden kann [78]. Diese Maßnahmen wurden bei den Laufzeit-Untersuchungen angewendet.

Zuerst wurde der Schalenkatalysator DC1368 Katalysator in aufeinander folgenden Batchversuchen eingesetzt. Dabei wurde eine stetige Abnahme der Aktivität beobachtet. Es wurde mit verschiedenen Spülvorgängen versucht, diesem Aktivitätsverlust entgegen zuwirken.

Die Abbildung 5-30 zeigt den Verlauf der Ausbeute sowie der Aktivität bezüglich des Hauptprodukts DIA bis 530 h Reaktionszeit. Auf die Darstellung der Daten des Konkurrenzprodukts Isomalt ist hier verzichtet worden, weil die Werte im Vergleich zu DIA sehr niedrig waren. Die Spülvorgänge sind anlehnend an die Ergebnisse der parallel laufenden Arbeit an der Technischen Universität Darmstadt durchgeführt.

1. Spülvorgang nach dem 8. Ansatz, 50/50 % (v/v) 2-Propanol/Cyclohexan, bei 50 °C, 15 MPa Wasserstoff, 24 h.
2. Spülvorgang nach dem 14. Ansatz, 50/50 % (v/v) 2-Propanol/Cyclohexan, bei 50 °C, 4 MPa Stickstoff, 24 h.
3. Spülvorgang nach dem 17. Ansatz, 50/50 % (v/v) 2-Propanol/Diethylether, bei 50 °C, 4 MPa Wasserstoff, 24 h.

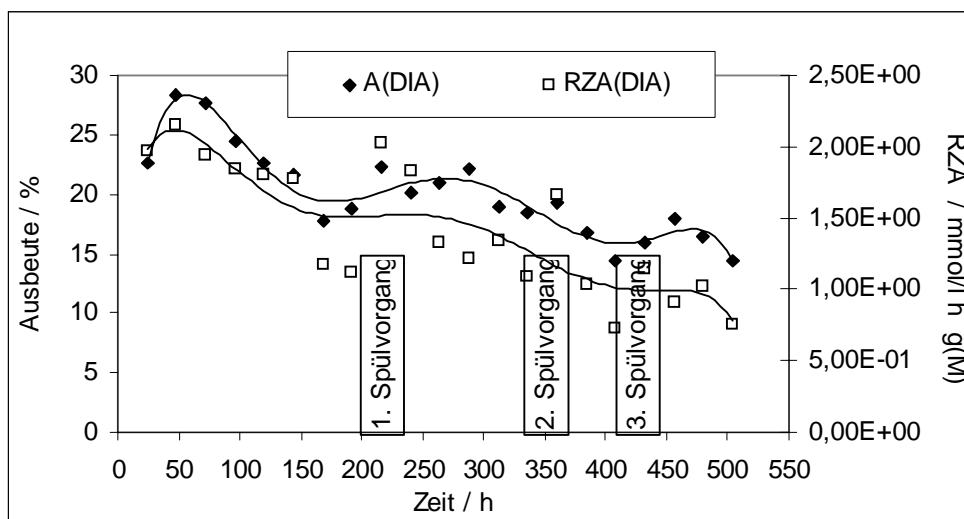


Abb.5-30: Standzeit-Untersuchung: 530 h Reaktionszeit mit dem Schalenkatalysator DC1368 unter Standardbedingungen ( $p_{H_2}$  15 MPa, 50 °C, pH 11, IMU/DA = 1,5 mol/mol).

Wie bereits geschildert, nehmen Ausbeute und Aktivität bezüglich DIA rasch ab. Diese Tendenz gilt auch für Isomalt. Es deutet darauf hin, dass der Katalysator seine Aktivität durch Fouling verliert. Nach acht hintereinander folgenden Einsätzen (Reaktionszeit von 200 h) sind ca. 35 % Ausbeute (DIA) und 50 % Aktivität (DIA) der ursprünglichen Werte verloren gegangen.

Auffallend ist die Zunahme des Dodecylaminsatz um 50 % nach dieser Reaktionszeit. Dies bedeutet entweder eine vermehrte Bildung von aminierten Nebenprodukten sowie Braunprodukten, oder dass eine hohe DA-Adsorption auf der Oberfläche stattfindet. Die zeitliche Abnahme des Amins, hier als RZA(DA) angegeben, folgt keinem bestimmten Schema und gibt keinen Aufschluss über den Aminverbrauch. Unklar bleibt auch, ob der Aktivitätsverlust nun mit der Adsorption von Amin auf dem Katalysator zusammenhängt oder andere Ursachen hat.

Durch den ersten Spülvorgang konnte nur für kurze Zeit die ursprünglichen katalytischen Eigenschaften wiederhergestellt werden; bei weiteren Spülversuchen ist der Aktivitätsverlust kaum aufzuhalten. Ob dieser Unterschied bei der Regenerierung an den unterschiedlichen Spülverfahren liegt, konnte nicht festgestellt werden. Es wurde bereits an anderer Stellen über diese immer kürzer werdenden Regenerierzyklen berichtet [152, 159]. Dem Aktivitätsverlust des Katalysators konnte durch den Einsatz von verschiedenen Spülvorgängen nicht entgegen gewirkt werden. Ob und in wie weit eine kontinuierliche Zugabe des Spülmedium einen Einfluss auf die Aktivität haben wird, konnte im Rahmen dieser Untersuchungen nicht beantwortet werden.

Eine AAS-Analyse des Katalysators zeigte, dass nach 530 h Reaktionszeit etwa 20 % des aktiven Metalls aus dem Katalysator ausgewaschen wurde. Eine mögliche Erklärung wäre eine Komplexbildung der Metallatome mit den Nebenprodukten über Stickstoff- und Sauerstoffatomen und anschließende Auslaugung während des Spülprozesses.

Um das Aktivitätsverhalten der Katalysatoren in Abhängigkeit des Herstellverfahrens zu untersuchen, wurde der Katalysator HC2089 vom Typ durchimprägnierter Pd/ZrO<sub>2</sub> unter gleichen Bedingungen in aufeinanderfolgenden Versuchen bezüglich der Laufzeitstabilität geprüft (Abbildung 5-31).

Ähnlich wie der Schalen-Typ HC1368 verliert auch der durchimprägnierte Katalysator DC2089 beim Dauereinsatz seine katalytische Wirkung. In etwa 240 h verringert sich die Ausbeute und Aktivität des Katalysators ca. um 50 % bzw. 70 % der ursprünglichen Werte bezüglich des Hauptprodukts. Der Ausbeute- und Aktivitätsverlust bezüglich des Konkurrenzprodukts Isomalt erreicht dabei über 90 %. Der plötzliche Abfall von Ausbeute und Aktivität an DIA und IM nach etwa 125 h hängt wahrscheinlich mit der erhöhter Aminkonzentration in der Reaktionslösung zusammen. Bis 125 h ist eine Zunahme des DA-Umsatzes bei abnehmendem IMU-Umsatz zu beobachten. Dieses gegenläufige Verhalten lässt auf Nebenproduktbildung und dadurch entstehenden Aktivitätsverlust schließen. Wahrscheinlich ist der Katalysator aufgrund der Adsorption von Amin bzw. der Nebenprodukte in seiner Aktivität beeinträchtigt.

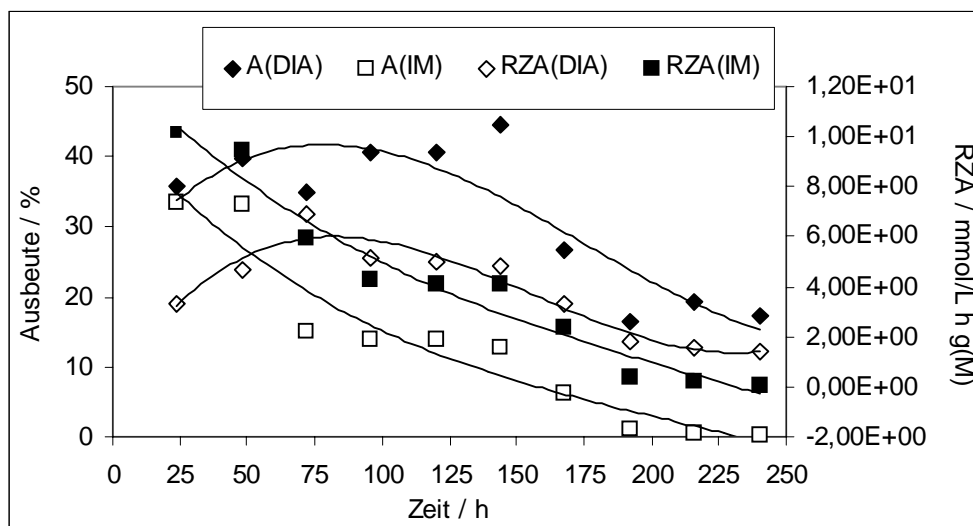


Abb. 5-31: Laufzeit-Untersuchung: 240 h Reaktionszeit mit dem durchimprägnierten Katalysator HC2089 unter Standardbedingungen.

Ausgehend von den hohen RZA- und Ausbeutewerten, die in den Voruntersuchungen mit dem HC1332-a und HC1332-b Katalysatoren erzielt wurden, wurde ein Experiment mit dem HC1332-b bezüglich der Ermittlung des Laufzeitverhaltens durchgeführt. Gemäß Herstellerangaben erfolgt die Präparation von HC1332-a und HC1332-b nach der gleichen Methode. Ein Vergleich der kinetischen Daten beider Katalysatoren zeigt eine Verbesserung der katalytischen Leistung beim HC1332-b (Abbildung 5-32).

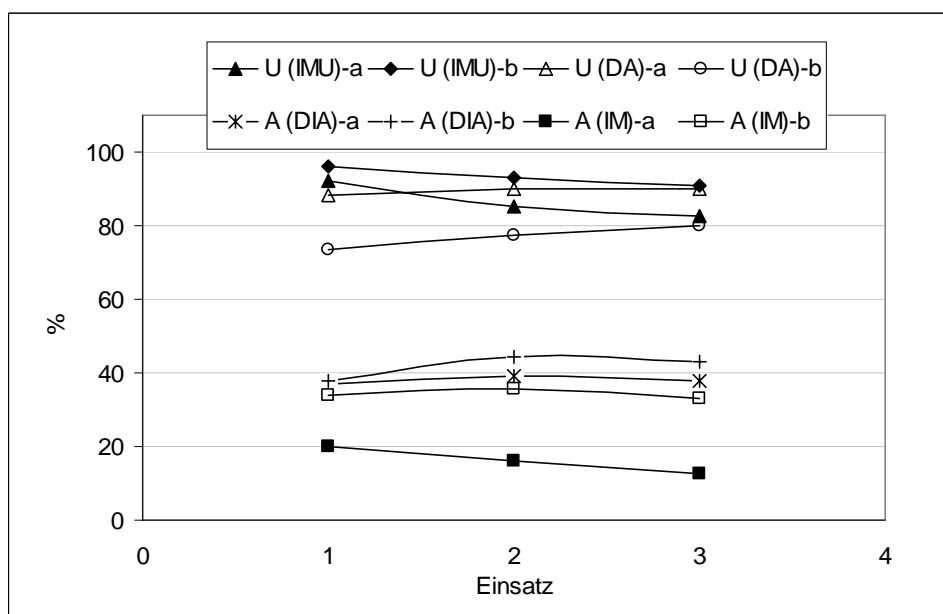


Abb. 5-32: Vergleich zweier Pd/ZrO<sub>2</sub>-Katalysatoren HC1332-a und HC1332-b.

Eine Laufzeituntersuchung mit HC1332-b wurde über eine Reaktionszeit von ca. 900 h durchgeführt (Abb. 5-33). Nach 430 h ist ein leichter Aktivitätsverlust in Verbindung mit sinkender Ausbeute an DIA zu verzeichnen. Um diesem Effekt entgegenzuwirken, wurden zwei Spülvorgänge durchgeführt:

1. Spülvorgang nach 600 h: 25 % 2-Propanol/25 % Cyclohexan/ 50 % Wasser, 10 MPa Wasserstoff, 80 °C, 24 h.
2. Spülvorgang nach 800 h: 10 % alkalische Lösung, 6 MPa Wasserstoff, 80 °C, 3 h.

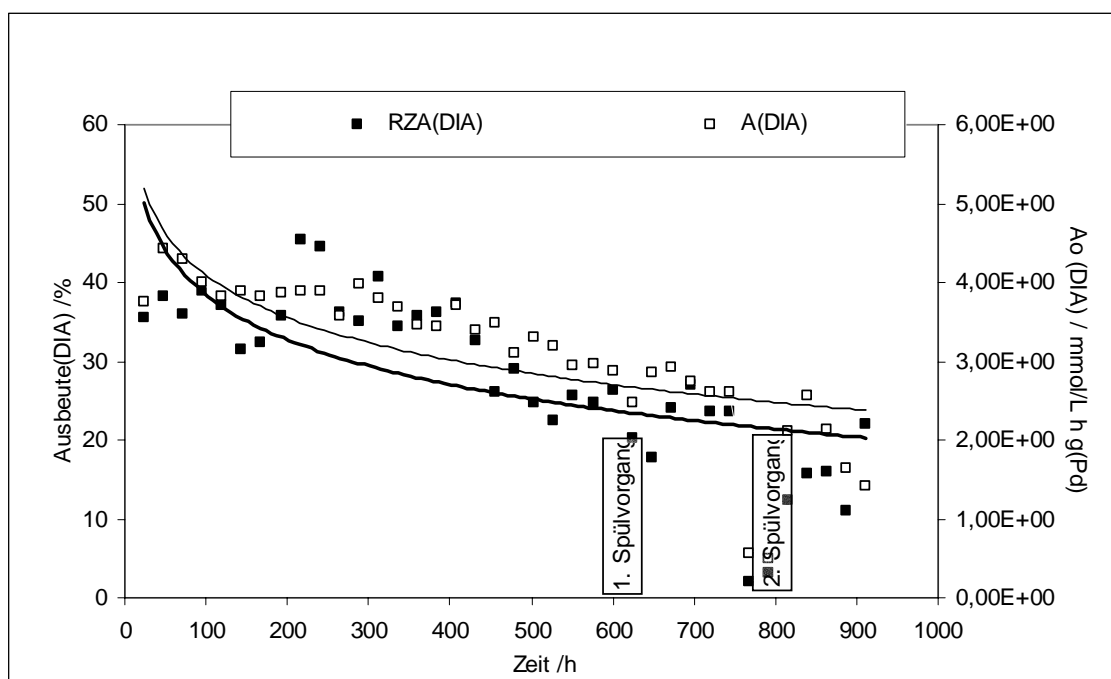


Abb.5-33: Laufzeit-Untersuchung bis 900 h mit dem HC1332-b (HC1332-a analog) Katalysator unter Standardbedingungen.

Bis ca. 475 h zeigte der Katalysator relativ stabile Werte. Ab diesem Zeitpunkt zeichnete sich jedoch ein deutlicher Verlust an Aktivität und eine damit verbundene Abnahme der DIA-Ausbeute ab. Nach 900 h Betriebszeit ist ein Verlust von ca. 50 % bei der Raum-Zeit-Ausbeute und DIA-Ausbeute sowie über 95 % bezüglich IM zu verzeichnen. Zwischen zwei Batch-Ansätzen konnte durchschnittlich ein Verlust von etwa 0,9 % Ausbeute und 1,1 % Raum-Zeit-Ausbeute ( $67 \mu\text{mol l}^{-1} \text{h}^{-1} \text{g(M)}^{-1}$ ) bezüglich des Hauptprodukts ermittelt werden.

Die Versuche, durch verschiedene Spülvorgänge dem Aktivitätsverlust entgegenzuwirken, brachten nicht die erhoffte Wirkung. Beim ersten Spülvorgang wurde versucht, durch eine verstärkte Polarität des Lösungsmittels und erhöhte Temperatur die organischen Ablagerungen von der Katalysatoroberfläche zu entfernen, was aber kaum Wirkung zeigte.

Die Abnahme von Aktivität und Ausbeute hielt weiter an. Der zweite Versuch nach dem 33. Einsatz mit einer alkalischen Lösung führte ebenfalls zu keinem wesentlichen Erfolg.

## 5.5. Untersuchungen zum Dodecylaminsatz

In früheren Arbeiten wurden Untersuchungen zur Osylaminreaktion in Abhängigkeit von der verwendeten Aminkomponente durchgeführt [30]. Da in der vorliegenden Arbeit nur *n*-Dodecylamin verwendet wurde, beschränken sich die Untersuchungen allein auf dieses Amin. Das Ziel dieser Untersuchungen ist, das Umsatzverhalten des Amins in Abhängigkeit von den Reaktionsparametern zu studieren.

### 5.5.1. Osylaminreaktion

Die Auswirkung der Osylaminreaktion auf die Gesamtreaktion wurde anhand von zwei Versuchen untersucht. Dabei handelt es sich um eine einstündige, separat durchgeführte Osylaminreaktion unter Normaldruck und Raumtemperatur (Versuch A) und eine weitere Reaktion ohne separate Osylaminreaktion. In Tabelle 5-18 sind die jeweiligen Bedingungen und die erzielten RZA-Werte angegeben. Die Umsätze und Ausbeuten sind in Abbildung 5-34 dargestellt.

Tab. 5-18: Untersuchungen zur Osylaminreaktion mit Pd/ZrO<sub>2</sub>-festbettkatalysator.

Experiment	Rkt. Bedingungen (Osylaminreaktion)	RZA(DIA)	RZA(IM)
A	1h, Normaldruck, Raumtemperatur	3,35E+00	1,01E+01
B	Keine separate Osylaminreaktion	4,61E+00	3,62E+00

Den RZA-Werten ist zu entnehmen, dass die reduktive Aminierung von Isomaltulose und von *n*-Dodecylamin ohne separate Osylaminreaktion zu Gunsten der Aminierung verläuft und die Bildung des Hydrierprodukts Isomalt zurückgedrängt wird. Diese Tendenz ist auch im Umsatz/Ausbeute-Diagramm (Abbildung 5-34) deutlich zu erkennen.



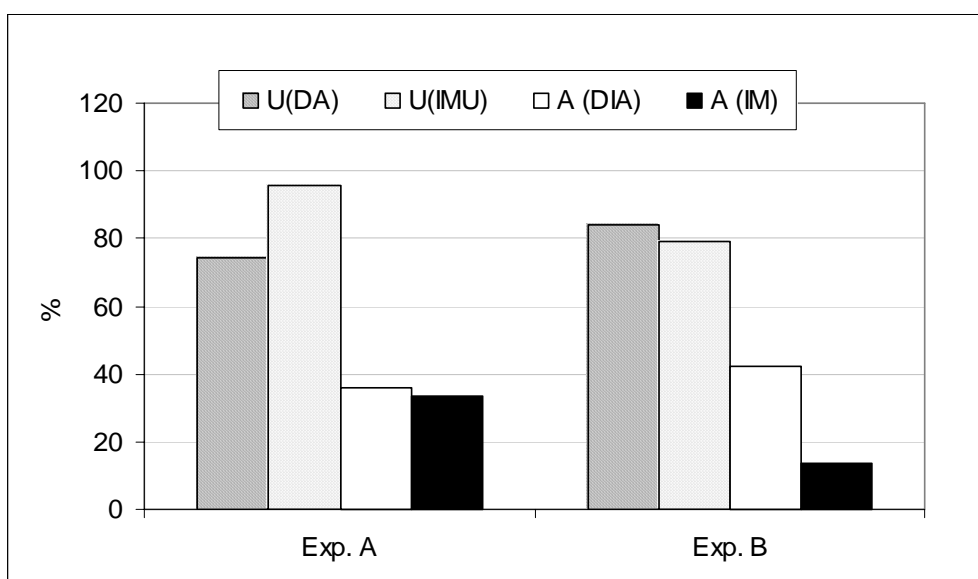


Abb. 5-34: Umsatz- und Ausbeuteverhältnisse bei Untersuchungen zur Osylaminreaktion (Versuch A: 1h Normaldruck, RT; Versuch B: keine separate Osylaminreaktion).

Durch die Bildung des Zwischenprodukts Dodecylisomaltulosylamin-2 nimmt die IMU-Konzentration zuerst in der Reaktionslösung ab und damit auch die Isomerisierung zu Isomaltose. Ohne eine vorgelagerte Osylaminreaktion wird die Isomerisierung und anschließende Aminierung beschleunigt. Der höhere Umsatz an Isomaltulose beim Versuch A unter Standardbedingungen liegt an der erhöhten Bildung des Hydrierprodukts Isomalt.

Der negative Einfluss der Osylaminreaktion bei reduktiver Aminierung mit *n*-Dodecyl-amin kann an den unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten der Epimeren liegen. Die Bildungsgeschwindigkeit von DIA-1 aus Isomaltose ist viel größer als von DIA-2 aus Isomaltulose, obwohl die Bildung von DIA-1 eine Isomerisierung von Isomaltulose voraussetzt:  $\{r_{(IMU \rightarrow DIA-2)}\} \ll \{r_{(IMU \rightarrow IMO)} + r_{(IMO \rightarrow DIA-1)}\}$ . Die relativen Bildungsgeschwindigkeiten sind bei Isomerisierungsexperimenten gemessen worden und in Abbildung 5-35 dargestellt.

Trotz hohem Isomerisierungsgrad bei Versuch B konnte bisher kein quantitativer Umsatz an Dodecylamin erreicht werden. Sogar in den Versuchen mit 5 %-igem Pd/C-Suspensionskatalysatoren (HK0239) wurde nach 24 h fast vollständiger Umsatz an Zucker erreicht, nicht jedoch an Dodecylamin (ca. 87 %). Die Reaktionslösung enthielt noch 8 % des eingesetzten reduzierenden Zuckers in Form von Isomaltose. Nur durch Verdoppeln der Katalysatormenge wurde etwa 97 % Umsatz an Dodecylamin und 10 % mehr Ausbeute an DIA (97 %) erreicht.

Es wurde bei der reduktiver Aminierung mit Isomaltose beobachtet, dass eine Mischung aus 30 % Isomaltose und 70 % Isomaltulose die Aktivität bezüglich des DIA um 50 % erhöht und die von Isomalt um 40 % senkt. Eine reduktive Aminierung mit Isomaltulose ist aber auf Grund der hohen Kosten nicht durchführbar. Eine weitere Möglichkeit, um hohe Aminumsätze zu erreichen wäre, durch Zudosieren von Isomaltulose das Amin gezielt in Produkt umzusetzen. In den folgenden Abschnitten werden diese Untersuchungen näher erläutert.

### 5.5.2. Zudosierung von Isomaltulose

Um einen nahezu quantitativen Umsatz an Dodecylamin bei der reduktiven Aminierung zu erzielen, wurden Experimente mit unterschiedlichen Reaktionsführungen durchgeführt. Das Ziel ist neben hohem DA-Umsatz, die „Differenz“ ( $U(\text{DA}) - A(\text{ges})$ ) möglichst niedrig zu halten. Somit kann bei höherer Produktivität die Desaktivierung gering gehalten werden. Bei diesen Untersuchungen wurde der 1 %-ige Pd/ZrO<sub>2</sub>-Katalysator HC1368 eingesetzt.

Der erste Versuch (A) in dieser Reihe liegt bei einem molaren Eduktverhältnis IMU/DA von eins. Das Ergebnis dieses Versuchs wurde bereits in Abschnitt 5.3.5 diskutiert. Es belegt, dass bei einem Eduktverhältnis von 1,0 die RZA-Werte sowie die Selektivitäten schlechter sind als beim Standardversuch mit einem Eduktverhältnis von 1,5.

Zwei neue Versuche (B und C) mit einem dreifachen Überschuss an Isomaltulose ( $\text{IMU/DA} = 3 \text{ mol/mol}$ ) wurden nach zwei unterschiedlichen Wegen durchgeführt. Die Reaktionen liefen in zwei Schritten. Im ersten Schritt wurde eine Reaktionslösung unter Standardbedingungen 24 h hydriert. Zu dieser Lösung wurde im zweiten Schritt ca. 180 mmol einer Isomaltuloselösung in kleineren Mengen zudosiert und weitere 24 h hydriert. Beide Schritte wurden jeweils wie eigenständige Reaktionen behandelt und anschließend die kinetischen Daten zusammengefasst. Weil in beiden Schritten der Reaktion das Volumen der Reaktionslösung nicht konstant ist, werden hier die Angaben in Molmengen und nicht in Konzentrationen gemacht. Diese Art der Versuchsdurchführung kann als ein „Rührkesselkaskaden-Modell mit Zwischen-einspeisung“ betrachtet werden.

Im Versuch B wurden 125 mmol Dodecylamin in 2-Propanol und 177 mmol Isomaltulose in Wasser zusammen gemischt ( $\text{IMU/DA} = 1,5 \text{ mol/mol}$ ) und bei 50 °C und 15 MPa

Wasserstoffdruck 24 h hydriert. Nach der ersten Hydrierung wurde der Reaktor entleert und der Katalysator mit heißem Wasser von den Ablagerungen befreit. Die Reaktionslösung wurde erneut mit 175 mmol Isomaltulose in den Reaktor zugeführt und weitere 24 h unter Standardbedingungen hydriert. Im Versuch C wurde für die Hydrierung in beiden Teilen der Reaktion (analog B) jeweils neuer Katalysator (*zwei* Kaskaden-Modell) verwendet.

Die Abbildung 5-35 zeigt den Konzentrationsverlauf der Versuche B bzw. C. Die sprunghafte Änderung in der Isomaltulosekonzentration ist durch die Zugabe von Isomaltulose im zweiten Schritt entstanden. Die Konzentrationsabnahme bei den anderen Komponenten nach 24 h entsteht durch Verdünnungseffekt. Allerdings ist bei Dodecylamin und Isomaltose ebenfalls die Abnahme durch Verbrauch zu erwarten, aber die Isomaltulosekonzentration steigt nach der IMU-Zugabe durch erneute Isomerisierung weiter an. Die Reaktionsbedingungen der Versuche sind in der Tabelle 5-19 zusammen mit einem Standardversuch vergleichend dargestellt.

Tab. 5-19: Untersuchungen zur Dodecylaminumsatz; Standardbedingungen (A), zweifache Isomaltulosemenge (B), zweifache Isomaltulosemenge und zweifache Katalysator-menge (C).

Experiment	Reaktionsbedingungen	Reaktionsdauer / h	IMU/DA / mol/mol
A	Standard	24	1,5
B	1x Kat.	2x24	3
C	2x Kat.	2x24	3

Die Umsätze von Isomaltulose konnten nicht miteinander verglichen werden, da in den Versuchen B und C die Isomaltulosekonzentration um 100 % vergrößert wurde. In Abbildung 5-35 ist zu erkennen, dass die Produktbildung mit zweifacher Katalysatorzugabe bei gleichzeitiger Unterdrückung von Nebenreaktionen positiv beeinflusst wird. Der Unterschied in der DIA-Ausbeute zwischen den Versuchen B und C deutet wahrscheinlich auf eine Aktivitätsabnahme des Katalysators hin.

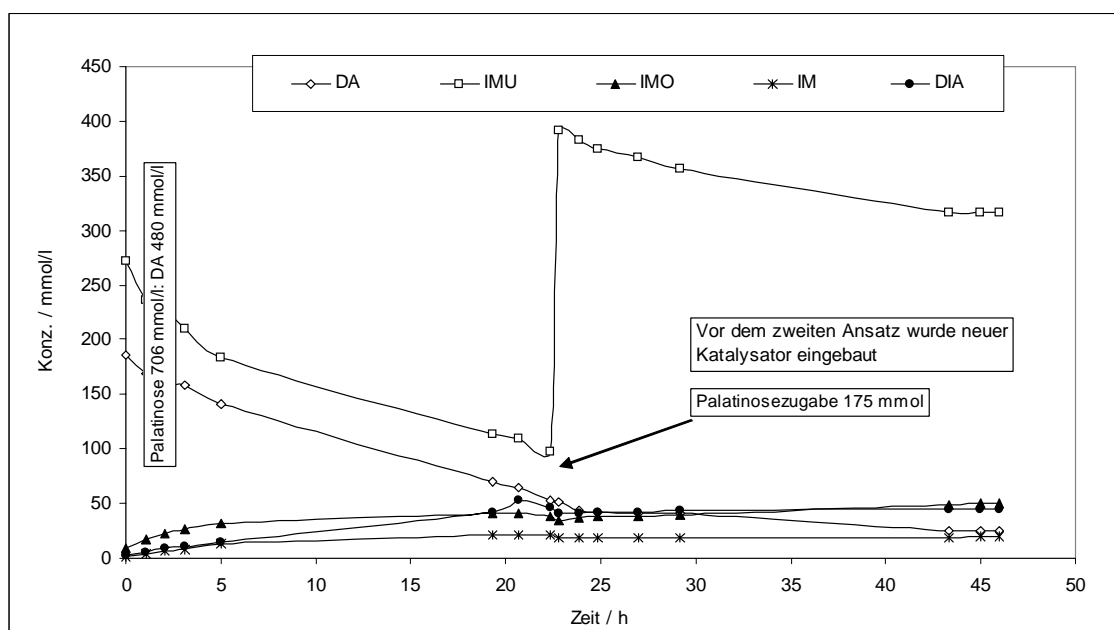


Abb.5-35: Konzentrationsverlauf bei Reaktion mit dreifacher stöchiometrische Menge Isomaltulose: Isomaltulosezugabe in zwei Schritten.

Das Ziel, durch Zudosierung von Isomaltulose das Amin quantitativ in DIA zu überführen, konnte nicht erreicht werden ( $U(\text{DA}) \leq 95\%$ ). Trotz hoher Konzentration an Isomaltulose sowie Isomaltulose wurde weder eine vollständige reduktive Aminierung noch eine Hydrierung nach 24 h erreicht (Abbildung 5-36). Ein Vergleich der Aktivitäten zwischen den Versuchen ist bedingt durch unterschiedliche Anfangskonzentrationen und Reaktionsbedingungen nicht möglich.

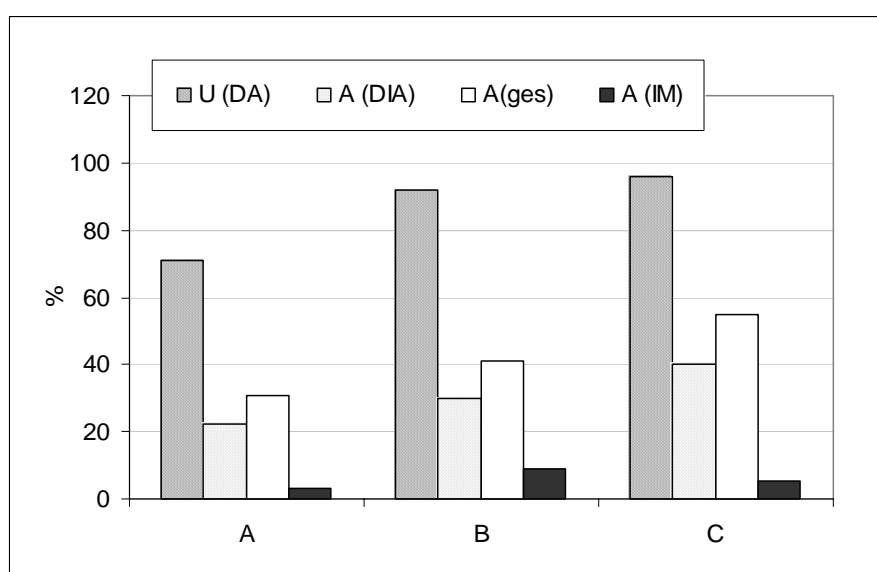


Abb. 5-36: Untersuchungen zum Dodecylaminsatz unter Standardbedingungen (A) und mit zweifacher Isomaltulose (B) und zweifacher Katalysatorzugabe (C).

In einem weiteren Experiment (D) wurde versucht durch langsames Zudosieren von Isomaltulose zum Amin die durch den alkalischen Zuckerabbau von Isomaltulose entstehenden Nebenreaktionen sowie die Direkthydrierung zu unterdrücken. Die Bildung von Hauptprodukt soll dabei positiv beeinflusst werden. Es wurden 200 ml Lösung von Isomaltulose (180 mmol) mittels einer HPLC-Pumpe zu 200 ml Dodecylaminlösung (120 mmol) unter Hydrierbedingungen in etwa 10 h zudosiert. Die Gesamtdauer der Reaktion betrug dabei 24 h, der Wasserstoffdruck 15 MPa und die Temperatur 50 °C.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Umsätze der beiden Edukten und die Selektivitäten sowie Ausbeuten an aminierten Produkten identisch mit dem Standardversuch A sind (Abbildung 5-34). Dagegen ist die Ausbeute am Hydrierprodukt Isomalt um 50 % zurückgegangen. Allerdings liegen alle drei gemessenen RZA-Werte zwischen 40 und 50 % niedriger als die vom Standardversuch A. Für die niedrigen Umsätze ist wahrscheinlich die sehr geringe Isomaltulose- bzw. Isomaltosekonzentration im Reaktor verantwortlich.

Die Berechnungen der Reaktionsgeschwindigkeiten bzw. der Raum-Zeit-Ausbeuten können hier nicht nach dem gewöhnlichen Rechenweg erfolgen. Durch die Zudosierung von Isomaltulose ändert sich das Eduktkonzentrationsverhalten ständig und die Konzentrationen beider Edukte sind einem Stufenverlauf unterworfen. Dagegen können die Berechnungen von Ausbeuten und Umsätzen mit der Standardmethode erfolgen. Hier ist positiv zu bewerten, dass trotz des mäßigen Umsatzes und hoher Konzentration des Dodecylamins kaum Adsorption auf der Katalysatoroberfläche stattfindet. Damit lässt sich erklären, dass die hohen Differenz-Werte nicht durch Adsorption des Amins entstehen sondern durch die Bildung von Maillard-Produkten in der Lösung.

Eine nähere Betrachtung der Konzentrationsverläufe dieser Reaktion zeigt, dass die Isomaltulose nicht unmittelbar nach der Zudosierung in das Dodecylisomaltamin-2 umgesetzt wird, sondern vielmehr über die Isomerisierung in die Isomaltose und über Dodecylisomaltosylamin-1 anschließend zum DIA-1 hydriert wird. Durchgehend relativ hohe Konzentrationen an Isomaltose neben Isomaltulose in den Reaktorproben deuten auf diesen Reaktionsweg hin.

### 5.5.3. Isomerisierung und Hydrierung

Untersuchungen mit dem Pd/C-Suspensionskatalysator HK0239 zeigen, dass trotz der hohen Hydrieraktivität des Katalysators nur ein Bruchteil des Zuckers ohne den Isomerisierungsweg in das Produkt DIA-2 umgesetzt wird. Der überwiegende Teil unterliegt der Isomerisierung und der anschließenden reduktiven Aminierung zum Hauptprodukt DIA-1 (Abbildung 5-37).

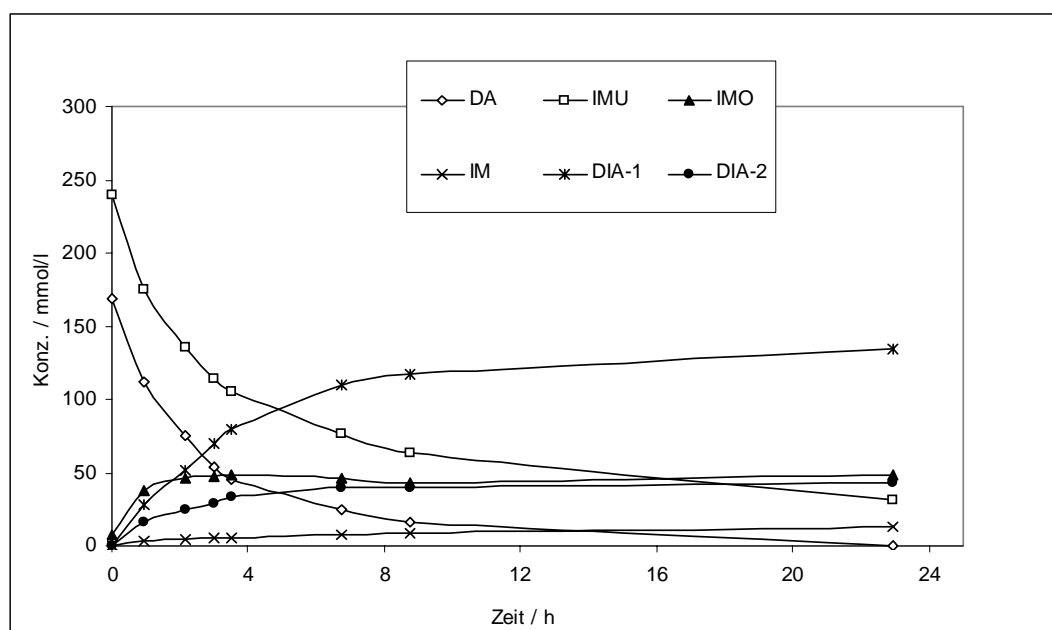


Abb. 5-37: Zusammensetzung der DIA-Isomere im Produktgemisch einer reduktiven Aminierung mit dem 5 %-igen Pd/C-Suspensionskatalysator.

Die Isomerisierungsversuche mit Isomaltulose unter nicht hydrierenden Bedingungen zeigen einen Konzentrationszuwachs für Isomaltose, der dem Konzentrationsverlauf von DIA-1 sehr ähnelt.

Reduktive Aminierungen, bei denen Gemische aus Isomaltose/Isomaltulose als reduzierende Zucker eingesetzt werden, zeigen eindeutig, dass die Bildungsgeschwindigkeit des Hauptprodukts quantitativ vom Isomaltoseanteil abhängt. Die Abbildung 5-38 zeigt die relevanten kinetischen Daten in Abhängigkeit von IMO/IMU-Konzentrationsverhältnissen.

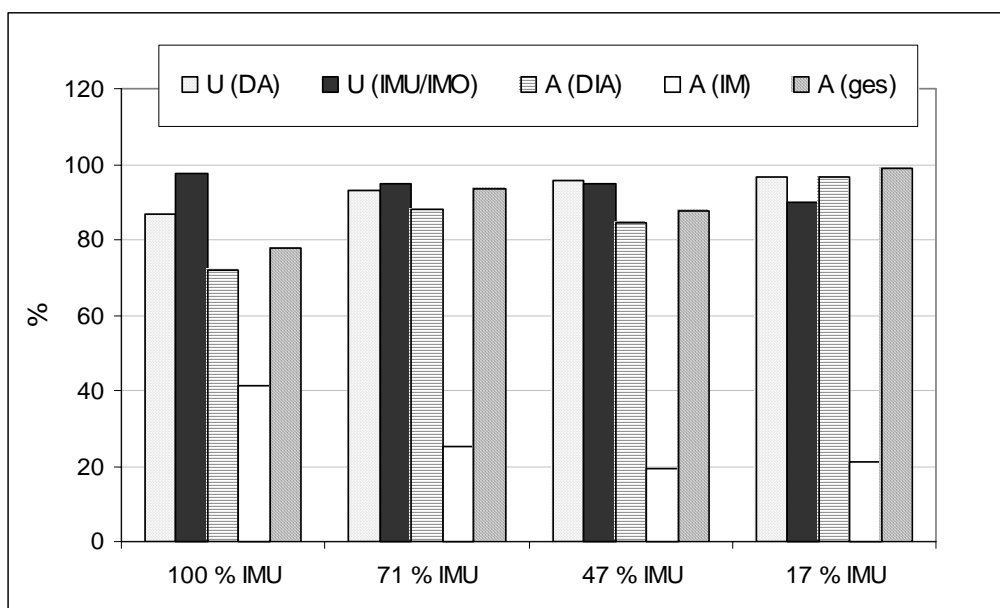


Abb. 5-38: Abhängigkeit der Produktbildung vom Isomaltuloseanteil im reduzierenden Zucker; (IMO-Anteil = 100–IMU-Anteil / %).

Eine Zunahme der Dodecylisomaltamin mit steigendem Isomaltulose-Anteil deutet auf die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Isomaltulosekonzentration hin. Außerdem zeigt die abnehmende Ausbeute an Isomalt mit zunehmender Isomaltulosekonzentration, dass die Hydrierprodukte hauptsächlich aus der Isomaltulose gebildet werden.

Bisherige Untersuchungen deuten darauf hin, dass die Reaktionsgeschwindigkeit maßgeblich von der Isomerisierungsgeschwindigkeit abhängt. Es ist davon auszugehen, dass die reduktive Aminierung mit langkettigen Alkylaminen vorwiegend über den Isomerisierungsweg nach der LBAE-Umlagerung verläuft.

## 5.6. Herstellung der Produktmuster

Um analytische und anwendungstechnische Untersuchungen durchzuführen, sollte das aminierte Hauptprodukt in Mustermengen synthetisiert werden. Außerdem sollte für weitere Teilvorhaben des Verbundprojekts „Saccharosefolgechemie“ Produktmuster im Kilogrammaßstab hergestellt.

### 5.6.1. Produktmuster im Kilogrammaßstab

Für diese Zwecke wurden einige Großansätze in dem 7,5 Liter Reaktor durchgeführt. Alle Arbeitsvorschriften zu diesen Ansätzen sind im Anhang zu finden. Das aus Isomaltulose und *n*-Dodecylamin gewonnene Produktmuster besteht aus DIA-1 und DIA-2. Die GC-Analyse der entnommenen Proben ergab folgende kinetischen Daten (Tabelle 5-20):

Tab. 5-20: Kinetische Daten der Reaktion bei der Musterherstellung.

U(DA) / %	70,0
U(IMU) / %	99,0
A(DIA) / %	45,5
A(DGPA) / %	5,5
A(DGA) / %	3,0
A(IM) / % (bezogen auf red. Zucker)	44,3
RZA(DIA) / $\text{mmol l}^{-1}\text{h}^{-1}\text{g(M)}^{-1}$	1,56E-01
RZA(IM) / $\text{mmol l}^{-1}\text{h}^{-1}\text{g(M)}^{-1}$	2,65E-01
RZA(DA) / $\text{mmol l}^{-1}\text{h}^{-1}\text{g(M)}^{-1}$	8,62E-02

Aus der Tabelle ist zu sehen, dass ein gewisser Anteil (ca. 30 %) des eingesetzten Dodecylamins sich noch in der Produktlösung befindet. Dagegen erfolgte ein quantitativer Umsatz an Isomaltulose. Dementsprechend enthält die Produktlösung neben aminierten Produkten einen großen Anteil an Hydrierprodukten.

Die Produktisolierung erfolgte mittels flüssig-flüssig und flüssig-festphasen Extraktionen. Während die wasserlöslichen Zucker und Zuckeralkohole durch eine Flüssigphasen-Extraktion vom Produktgemisch entfernt werden konnten, war eine Trennung vom Restamin durch eine weitere Flüssigphasen-Extraktion nicht möglich. Eine anschließende Feinreinigung des Hauptprodukts, zur Entfernung des Amins, erfolgte durch eine Feststoffextraktion mit Diethylether. Die GC-analytischen Ergebnisse zeigen einen Restamingehalt < 1 %. Ein reines,



aminfreies Produkt ist durch Extraktion nicht möglich. Die Tabelle 5-21 gibt die Zusammensetzung der Produktmuster während der Aufarbeitung wieder.

Tab. 5-21: Analytische Ergebnisse bei der Produktbearbeitung nach der Reaktion sowie Flüssigphasen- und Festphasenextraktion (Produktmuster).

	Nach der Reaktion / %	Nach Flüssigphasen- Extraktion / %	Nach Festphasen- Extraktion / %
IMU	> 1	> 1	0
IMO	0	0	0
DA	10,5	18,0	> 1
DIA (Gemisch)	54,0	66,0	88,5
Amin. Pkt (ges)	56,0	69,0	93,5
IM	31,0	4,5	6,5

### 5.6.2. Synthese von Dodecylisomaltamin-1

Die Herstellung von Dodecylisomaltamin-1 erfolgte ausgehend von einer 82 %-igen Isomaltose und 17 %-igen Isomaltulose-Mischung und *n*-Dodecylamin. Die Reaktion wurde unter Standardbedingungen und mit 5 %-igem Pd/C-Katalysator durchgeführt. Eine 100 %-ige Isomaltose als Edukt war wegen der hohen Kosten nicht zugänglich. Die Zusammensetzung der Produktlösung und weitere kinetischen Angaben sind der Tabelle 5-22 zu entnehmen.

Tab. 5-22: Kinetische Daten der Reaktion bei der Dodecylisomaltamin-1 Herstellung.

U(DA) / %	97,0
U(IMO+IMU) / %	90,0
A(DIA) / %	92,0
A(IM) / %;bezogen auf red. Zucker	21,0
RZA(DIA) / $\text{mmol l}^{-1}\text{h}^{-1}\text{g(M)}^{-1}$	2,18E+02
RZA(IM) / $\text{mmol l}^{-1}\text{h}^{-1}\text{g(M)}^{-1}$	3,51E+01
RZA(DA) / $\text{mmol l}^{-1}\text{h}^{-1}\text{g(M)}^{-1}$	2,18E+02

Wie im experimentellen Teil erwähnt, zeigen diese Ergebnisse einen hoch selektiven und zügigen Reaktionsverlauf. Trotz hoher Reaktionsgeschwindigkeit bezüglich DIA-1 und geringer Nebenproduktbildung wird ein quantitativer Umsatz für beide Reaktionsteilnehmer nicht erreicht, woraus eine aufwändige Produktaufarbeitung resultiert.

Das isolierte Produkt nach Extraktion und Eindickung enthielt noch Isomalt und anderen Zuckerkomponenten in kleineren Mengen. Die Zusammensetzung dieses Produkts ist in Tabelle 5-23 vor und nach der partiellen Aufarbeitung vergleichend dargestellt.

Tab. 5-23: Analytische Ergebnisse bei der Produktbearbeitung bei der DIA-1 Herstellung, Feststoffprodukt vor der Säulenchromatographie.

	Produktlösung nach Reaktion / %	Feststoffprodukt / %
IMU	1,5	1,5
IMO	5,0	6,5
DA	> 1	> 1
DIA-1	64,0	69,0
Amin. Produkt (ges)	65,0	69,5
IM	13,0	19,0

### 5.6.3. Synthese von Dodecylisomaltamin-2

Die Synthese von DIA-2 erfolgte in zwei eigenständigen reduktiven Aminierungsreaktionen. Der erste Teil der Reaktion war die Synthese von Isomaltamin-2 ausgehend von Isomaltulose und Hydraziniumhydroxid. Diese Reaktion verlief ohne weitere Nebenprodukte (außer Isomalt) mit hoher Selektivität und Ausbeute bezüglich des Hauptprodukts ab. Nach der Reaktion wurde die Produktlösung mittels EDTA von Nickelspuren befreit und über eine Extraktion und weiteren Aufarbeitungsschritten in ein Feststoffprodukt überführt. Die Zusammensetzung dieses Produkts ist in Tabelle 5-24 zu sehen.

Tab. 5-24: Analytische Ergebnisse der Isomaltamin-2 Synthese; Angaben in Massenprozent.

	Produktlösung nach Reaktion / %	Feststoffprodukt / %
IMU	> 1	> 1
IMO	> 1	> 1
Hydraziniumhydroxid	0	0
Isomaltamin-2	87,0	94,5
IM	10,0	4,0

Für den zweiten Teil der Reaktion diente das Isomaltamin-2 als Aminkomponente. Als Carbonylkomponente wurde Dodecylaldehyd eingesetzt. Über ein optimales Eduktverhältnis oder die Notwendigkeit einer Osylaminreaktion gibt es keine Hinweise in der Literatur. Mit dem aktiven 5 %-igen Pd/C-Katalysator und bei 110 °C sowie 15 MPa Wasserstoffdruck wurde 70 h lang die Hydrierung durchgeführt. Unter diesen Bedingungen wird der Aldehyd schneller zum Alkohol hydriert als in das gewünschte Produkt. Um einen hohen Umsatz an Isomaltamin-2 zu erreichen, wurde der Aldehyd in zweifachem Überschuss eingesetzt. Trotz eines hohen Überschusses und drastischer Reaktionsbedingungen konnte kein höherer Umsatz an Isomaltamin-2 erzielt werden (U = 82 %). Der Dodecylaldehyd erreicht dagegen einen quantitativen Umsatz zu Dodecanol zu Ungunsten des gewünschten Produkts.

Bei der Flüssigphasenextraktion liegt das DIA-2 mit dem Dodecylaldehyd und dem Hydrierprodukt Dodecanol zusammen in Etherphase und nicht wie bei DIA-1 in wässriger Phase vor. Der Unterschied im Löslichkeitsverhalten der Amine, DIA-1 und DIA-2 ist wahrscheinlich mit der Stärke der Wasserstoffbrückenbindungen zu erklären. Bei DIA-1 liegt der hydrophile Kopf des Kohlenhydratmoleküls frei für die Wasserstoffbrückenbindungen. Bei dem Ketosamin DIA-2 wird der hydrophile Kopf zum Teil von der Alkylkette blockiert, so dass eine Wasserstoff-Brückenbindung verhindert wird.

Das Produkt wurde mit GC untersucht, die Ergebnisse sind in Tabelle 5-25 aufgelistet. DIA-2 wurde mit Hilfe von GC/MS und NMR-spektroskopisch charakterisiert.

Tab. 5-25: Analytische Ergebnisse bei DIA-2 Synthese, Ergebnisse nach der Reaktion und nach Aufarbeitung; Angaben in prozentuellen Massenanteilen.

	Produktlösung nach Reaktion / %	Nach Festphasen- extraktion / %
Dodecylaldehyd	> 1	> 1
Isomaltamin-2	18,0	> 1
DIA-2	53,0	98,0
Dodecanol	26,0	0
Isomalt	2,0	> 1

## 5.7. Anwendungstechnische Untersuchungen

### 5.7.1. Messungen zur Oberflächenspannung

Im Rahmen der Untersuchungen zu den Tenseideigenschaften wurde die Oberflächenspannung der Dodecylisomaltamin-Isomere untersucht. Die Messungen wurden bei der Agrana AG mittels eines automatischen Tensiometers durchgeführt. Die Messungen erfolgten anlehnend an Literaturangaben zum DIA-1 Isomer [30]. Es wurden die beide Isomeren DIA-1 und DIA-2 im Rahmen dieser Arbeit erneut untersucht.

Die Messungen der Oberflächenspannung wurden nach der Plattenmethode von Wilhelmy in wässrigen Lösungen unterschiedlicher Konzentrationen durchgeführt. Bei der 0,01 %-igen und 0,05 %-igen Lösung der Probe DIA-1 wurde eine sehr starke Streuung in den gemessenen Werten gefunden. Der Mittelwert in der Tabelle ist daher nur als richtungsweisend zu betrachten (Abschnitt 8.9). Bei der Probe DIA-2 erfolgte die Messung aufgrund des niedrigeren Lösungsvermögens in Wasser und geringen Produktmenge nur in 0,05 %-iger Lösung. Die Ergebnisse der Oberflächenspannungsmessungen sind in der Tabelle 5-26 aufgelistet.

Tab. 5-26: Oberflächenspannungsmessungen in der Dodecylisomaltaminlösung.

Konzentration	pH-Wert	$\sigma$ /mNm <sup>-1</sup>
0,1 % DIA-1	9,0	32,8
0,05 % DIA-1	8,6	31,9
0,01 % DIA-1	7,4	38,8
0,05 % DIA-2	9,0	32,9

Die c.m.c- und  $\sigma_{\min}$ -Werte für diese beide Produkte konnten aufgrund der wenigen Ergebnisse nicht bestimmt werden. Bei näherer Betrachtung scheint bereits bei einer Konzentration von 0,01 % die kritische Micellenbildungskonzentration erreicht worden zu sein, da die weitere Erhöhung der Konzentration keine Wirkung auf die Oberflächenspannung zeigte. Laut Literatur liegt diese Konzentration für Dodecylisomaltamin-1 bei einer 0,1 %-ige Lösung und entspricht 99 mg/l (s. Anhang 8-8). Dementsprechend können die  $C_{20}$ -Werte gemäß der Methode von Rosen abgeschätzt werden [30, 33]. Mit einem Oberflächenspannungswert für Wasser  $\sigma(\text{H}_2\text{O}) = 72 \text{ mN/m}$ , liegen die gemessenen Werte weit unterhalb der  $C_{20}$ -Werte für die Isomere. Im Bezug zu Literaturwerten kann die  $C_{20}$  bei einer Konzentration von 6 mg/l (0,0006 %-ige Lösung) abgeschätzt werden. [30].

### 5.7.2. Mikrobielle Untersuchungen zum Produkt

Eine antimikrobielle Wirkung des Produkts setzt die Anwendung im Bereich Dispergiemittel voraus. Im Hinblick auf dieser Aufgabe wurde, im sog. Agardiffusionstest eine antimikrobielle Wirkung auf diverse Gram-positive und Gram-negative Bakterien bzw. Hefen durchgeführt.

- |                                    |                |
|------------------------------------|----------------|
| 1. E. coli DSM 787                 | (Gram negativ) |
| 2. Saccharomyces cerevisiae Linco  | (Gram negativ) |
| 3. Enterobacter cloacae DSM 30054  | (Gram negativ) |
| 4. Staphylococcus aureus DSM 346   | (Gram negativ) |
| 5. Bacillus subtilis DSM 3256      | (Gram positiv) |
| 6. Pseudomonas aeruginosa DSM 1117 | (Gram negativ) |
| 7. Lactobacillus casei DSM 20011   | (Gram positiv) |
| 8. Bacillus cereus DSM 3256        | (Gram negativ) |

Dazu wurden neben Proben, die in niedrigen Konzentrationen auf Filterplättchen aufgebracht sind, entsprechenden Kontrollen Ampicillin und Penicillin auf Agarplatten gelegt. Die Agarplatten wurden zuvor mit einem dünnen Bakterienrasen beimpft. Als Vergleichsprobe wurde das Ausgangsprodukt *n*-Dodecylamin, welches als antimikrobiell bekannt ist, mituntersucht. Eine Probe mit antimikrobiellen Eigenschaften hinterlässt an Stellen der Diffusion ins Agar eine sogenannte „clearing zone“ (Hemmhof). Der Durchmesser dieser Zonen korreliert mit der antimikrobiellen Aktivität der Probe. Im Abschnitt 8-10 sind die Experimente näher beschrieben.

Mit Ausnahme von *Enterobacter cloacae* ist das Wachstum aller Bakterien mehr oder weniger gut durch die Antibiotika Ampicillin bzw. Penicillin gehemmt. Die eukaryotische Hefe *Saccharomyces cerevisiae* wurde durch Zusatz dieser Antibiotika in ihrem Wachstum nicht beeinträchtigt. Der Vergleich zwischen den Hemmhöfen, hervorgerufen durch Dodecylisomaltamin bzw. Dodecylamin ergab, dass der größte Effekt bei den *Bacillus* Spezies und bei *Pseudomonas aeruginosa* beobachtet werden konnte. So wurden z. B. bei *Bacillus subtilis* mit 500 µg Dodecylisomaltamin Hemmhöfe von 7 mm ermittelt; die Kontrolle mit 5 µg Dodecylamin ergab Hemmhöfe von ca. 3 mm. Bei *Pseudomonas aeruginosa* wurde mit Dodecylisomaltamin ein Hemmhofdurchmesser von 2,2 mm beobachtet. Mit 5 µg Dodecylamin war keine Hemmung des Wachstums nachzuweisen. Bei allen anderen untersuchten Mikroorganismen war der Unterschied im Hemmhofdurchmesser zwischen Dodecyl-Isomaltamin und Dodecylamin nicht signifikant, so dass man diesen keine antimikrobielle Wirkung bescheinigen kann. Der größte Effekt wird vermutlich auf das im Dodecylisomaltamin noch vorhandene Dodecylamin zurückzuführen sein. Um jedoch den gleichen Effekt wie bei Zusatz der Antibiotika Ampicillin bzw. Penicillin erzielen zu können, bedarf es weit höherer Produktkonzentrationen.

## 5.8. Verfahrensvorschlag für die reduktive Aminierung

Neben hoher Selektivität und hohem Umsatz ist eine genügend hohe Laufzeit des Katalysators ( $\geq 1\text{a}$ ) eine entscheidende Voraussetzung für die Entwicklung eines Verfahrens. Für die technische Herstellung von Dodecylisomaltamin ist nach bisherigen Untersuchungen erkennbar, dass der Einsatz eines Festbettkatalysators bei diesem Verfahren die Auswahlkriterien nicht erfüllen wird. Folgende Beispielrechnung erläutert diese Erkenntnis:

Eine katalysatorbezogene Produktkostenberechnung wurde mit einem 1 %-igen Pd/ZrO<sub>2</sub>-Katalysator durchgeführt. Die kinetischen Daten einer Laufzeituntersuchung mit diesem Katalysator im Batch-Verfahren dienten als Grundlage für die mathematische Berechnung. In Abbildung 5-39 ist das Ergebnis dieser Berechnung graphisch dargestellt.

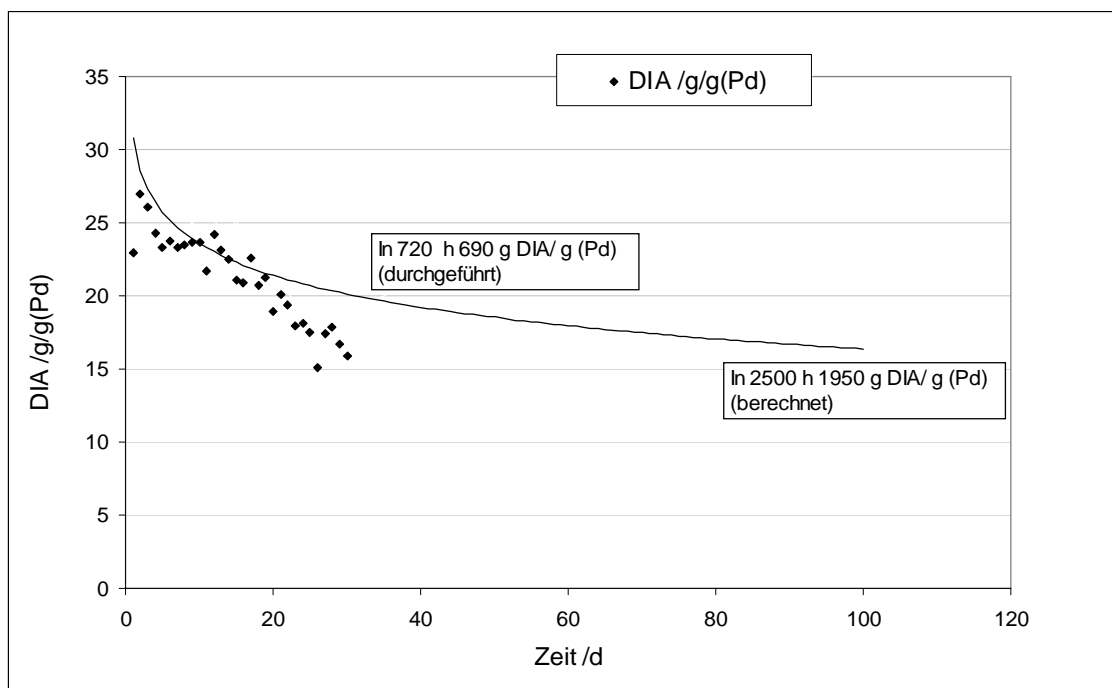


Abb. 5-39: Katalysatorbezogene Produktkostenberechnung mit dem 1 %-igen Pd/ZrO<sub>2</sub> Festbett-katalysator.

Mit einem Katalysator-Preis von ca. 175 €/kg (Pd: 6,60 €/g) kann ein Herstellkosten von ca. 1,05 €/kg DIA errechnet werden. Verglichen mit den handelsüblichen Tensiden auf Basis nachwachsender Rohstoffe ist dieses Produkt damit unwirtschaftlich. Das Ergebnis ist auf die relativ geringe Ausbeute bezüglich DIA (durchschnittlich 35 %) und auf die hohe Katalysatordeaktivierung zurückzuführen. Im Gegensatz zu den Festbettkatalysatoren sind mit den 5 % Pd/C Suspensionskatalysatoren bessere Ergebnisse erzielt worden. Die Durchschnittsausbeute von 70 % und die niedrigere Desaktivierungsrate kann die Produktkosten erheblich senken.

Eine ähnliche Berechnung mit diesem Katalysator zeigte eine ca. vierfache Verbesserung der Ausbeute bezüglich DIA. Mit einem Katalysatorpreis von 365 €/kg betragen die katalysatorbezogenen Herstellkosten 0,26 €/kg (Abbildung 5-40). Damit ist ein Verfahren mit diesem Katalysator für die technische Herstellung von Dodecylisomaltamin denkbar. Dass dieser Katalysator nur als eine Suspensionsvariante eingesetzt werden kann, ist ein Nachteil bei der Entwicklung eines Verfahrenskonzepts.

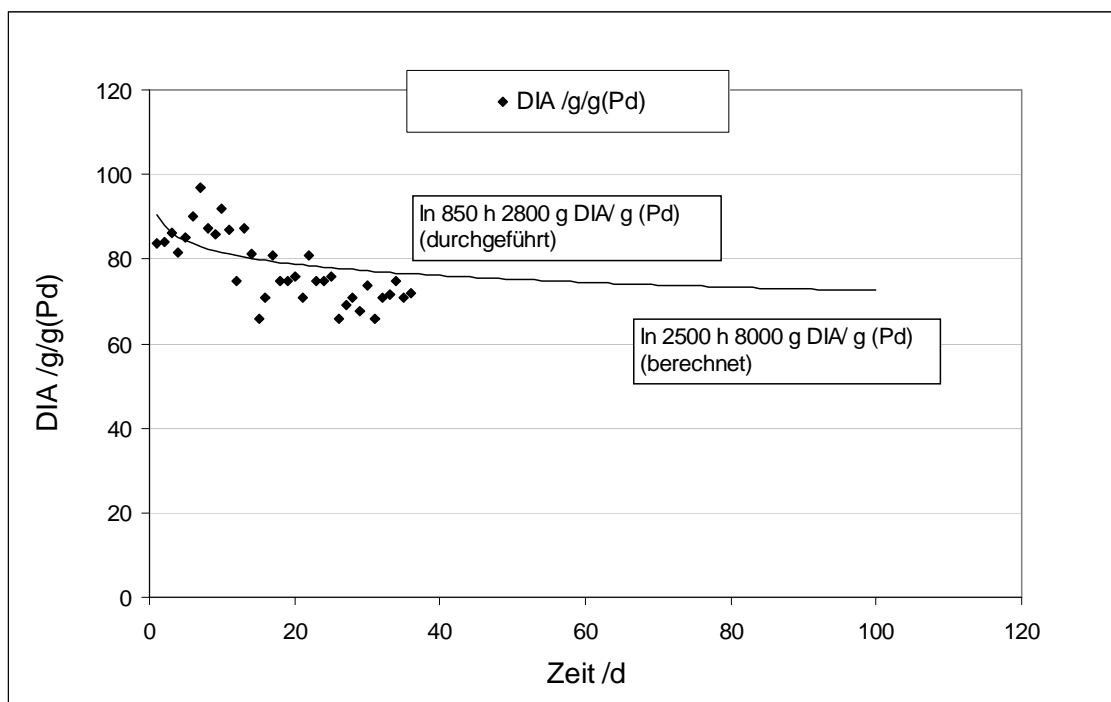


Abb. 5-40: Katalysatorbezogene Produktkostenberechnung mit dem 5 %-igen Pd/C-Suspensionskatalysator.

### 5.8.1. Reaktorauswahl

Dieses Ergebnis lässt den Ausblick zu, dass bei Verwendung eines Pd/C-Suspensionskatalysators die Herstellung von Tensiden technisch zu realisieren ist. Der Einsatz von Suspensionskatalysatoren beschränkt jedoch die Reaktorauswahl auf eine Rührkesselvariante. Auf Grund der folgenden Vorteile ist ein Kaskaden-Modell für die reduktive Aminierung denkbar:

- Die Reaktion im Rührkessel lässt sich mathematisch wesentlich einfacher simulieren. Darum besitzen Rührkessel wesentlich größere Scale-up-Faktoren, was bei der Projektierung der Anlage zu einer größeren Planungssicherheit führt.
- In einem Rührkessel ist eine wesentlich bessere Durchmischung gegeben, was generell den Stofftransport verbessert und insbesondere im Fall einer zweiten Flüssigphase (in situ-Extraktion der Braunprodukte mit Cyclohexan) zu einer besseren Dispersion führt.
- Mit einer Rührkessel-Kaskade lässt sich eine Aufteilung des IMU-Eduktstroms zur Erzielung optimaler IMU- und DA-Umsätze sehr einfach realisieren.



### 5.8.1.1. Abschätzung des Reaktorvolumens

Die RZA-Werte für die Abschätzung des Reaktorvolumens wurden aus der Literatur entnommen [185]. Bei der reduktiven Aminierung von Isomaltulose und *n*-Dodecyl-amin mit 5 % Pd/C-Suspensionskatalysator im kontinuierlichen Betrieb wurde eine mittlere Raum-Zeit-Ausbeute von 45 mmol/l h festgestellt<sup>14</sup>. Die Abschätzung von Reaktorvolumen bzw. Anzahl der Kessel und Katalysatorbedarf erfolgt auf Basis folgender Annahmen:

- Produktionskapazität: 10 000 t/a
- On-Stream-Zeit: 8000 h/a
- RZA (DIA): 45 mmol/l/h
- Mittlere Molmasse: 450 g/mol

Es wird ein Reaktorvolumen von 63 m<sup>3</sup> benötigt. Daraus ergibt sich z.B. eine Reaktorkaskade mit drei Reaktoren je 21 m<sup>3</sup> Volumen. In der Abbildung 7-3 ist ein Fließschema des Reaktionsteils des Verfahrens dargestellt.

Bei einer technischen Realisierung würde bevorzugt Isomaltulose, die als wässrige Lösung (40 % (g/g)) direkt aus der Isomaltulose-Produktion stammt, zum Einsatz kommen. *n*-Dodecylamin liegt als Feststoff vor und muss in einem Mixer in 2-Propanol gelöst werden. Die Mischung beider Eduktkomponenten erfolgt vor dem ersten Reaktor mit Hilfe eines Mischers. Die Einspeisung weiterer IMU-Stoffströme erfolgt direkt aus dem Vorratsbehälter. Der Wasserstoff für die Hydrierung kann mit Hilfe eines Kompressors im Kreis geführt werden, wobei vor dem Kompressor die Einspeisung von frischem Wasserstoff erfolgt.

Der Reaktorausgang kann in einem Abscheider von Braunprodukten, die in kleineren Mengen entstehen können, extrahiert werden. Aus den Laboruntersuchungen ist bekannt, dass Cyclohexan für die Extraktion von Braunprodukten gut geeignet ist.

---

<sup>14</sup>: „Untersuchungen zur reduktiven Aminierung mit Suspensionskatalysator im kontinuierlichen Betrieb“ an der Technischen Universität Darmstadt.

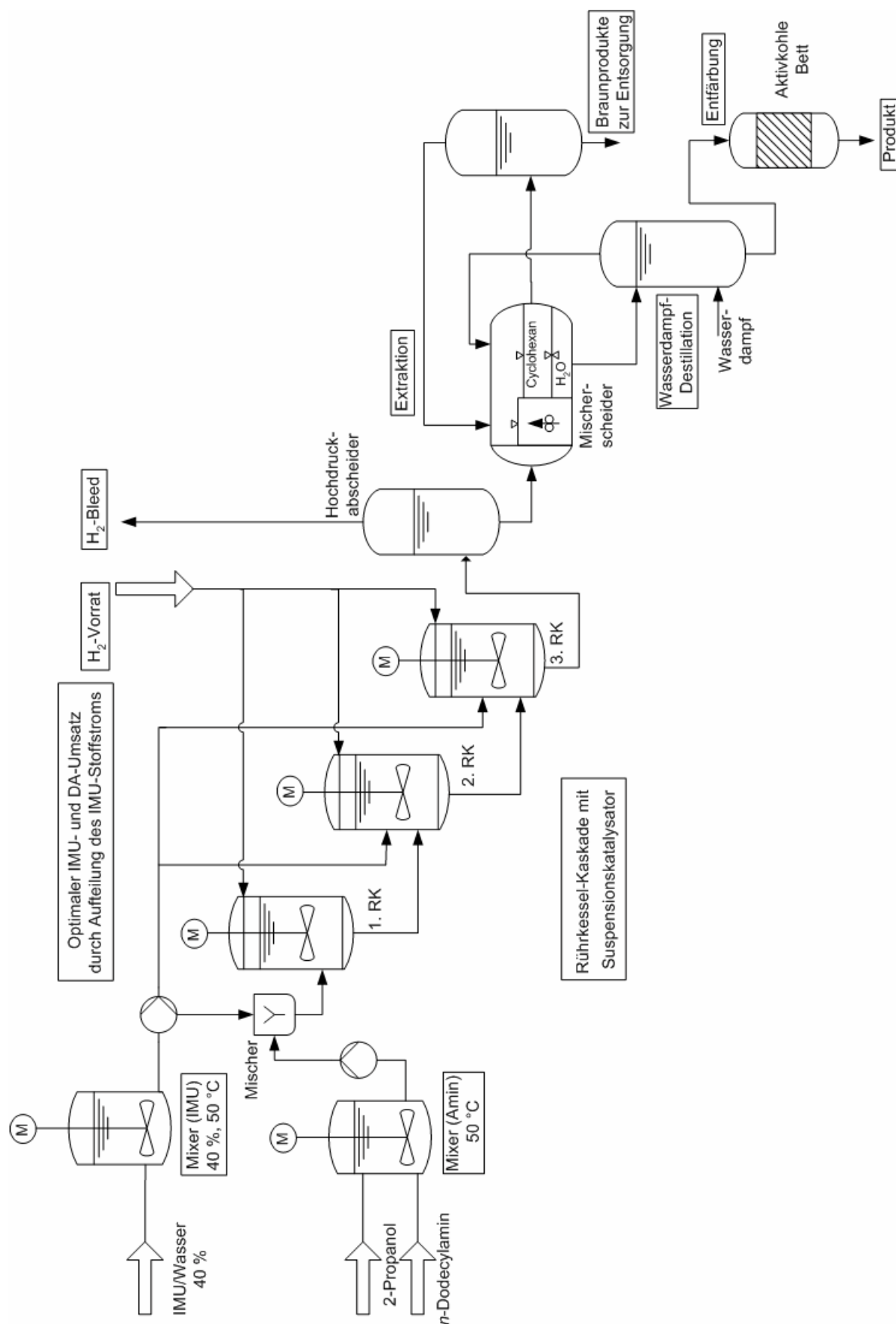


Abb. 5-41: Fließschema des Reaktionsteils des neuen Verfahrenskonzepts für die reduktive Aminierung von Isomaltulose mit Dodecylamin (ohne Aufarbeitungsschritt).

Die Aufarbeitung des Rohprodukts kann nach der in der Literatur erwähnten Methode erfolgen [67]. Das wässrige Produktgemisch wird dabei mittels Wasserdampf-Destillation vom Rest-Dodecylamin befreit. Für die Entfärbung der Produktlösung ist ein Aktivkohlefilter vorgesehen.

#### 5.8.1.2. Abschätzung von Katalysatormasse und -kosten

Die Katalysatorkosten werden hauptsächlich durch die Edelmetallkosten bestimmt. Der 5 %-ige Pd/C-Suspensionskatalysator ist nur in feuchter Form zu beziehen und hat einen Wassergehalt von ca. 49 %. Aus der RZA von  $45 \text{ mmol/l}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ g}^{-1}_{(\text{Pd})}$  und dem berechneten Reaktorvolumen von  $63 \text{ m}^3$  ergibt sich ein Bedarf an Katalysatormasse von 20 g (trocken) je 100 ml Reaktionslösung. Damit wird eine Katalysatortrockenmasse von ca. 6,3 t für die angesetzten 10 000 t jato Produkt benötigt.

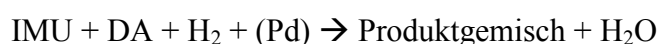
Basierend auf dem vorgestellten Anlagenkonzept wurde eine erste Kostenabschätzung bezüglich des Katalysators durchgeführt, wobei die Anlage für eine Nennkapazität von 10 000 jato ausgelegt wurde. Mit einer Betriebszeit von 8000 h/a wird eine Produktionsleistung von 1,25 t Produktgemisch/h benötigt.

#### Kapazität

- Kapazität (Produktgemisch): 10.000 t / a
- On-stream-Zeit: 8.000 h / a
- Produktionsleistung: 1,25 t / h

#### Rohstoffkosten

Die Rohstoffkosten ergeben sich nach der folgenden vereinfachten Reaktionsgleichung:



Tab. 5-27: Rohstoffkostenberechnung für die technische Produktion.

Substanz	Molmasse / $\text{g mol}^{-1}$	Ausbeute / %	Preis / $\text{€ kg}^{-1}$	Preis / $\text{€ kg}_{\text{Prod}}^{-1}$
IMU	360,31	70	0,75	0,76
DA	185,35	70	4,00	0,87
H <sub>2</sub>	2,00	33	1,15	0,02
Produktgemisch	474,00			<b>1,65</b>

Ausgehend von den experimentell erzielbaren Umsätzen ergibt sich auf der Basis der obigen Eduktpreise ein Rohstoffkostenanteil von 1,65 €/kg DIA-Gemisch. Die mittlere Molmasse des Produktgemisches wurde aus der typischen Zusammensetzung eines Standardansatzes bestimmt (Tabelle 5-28):

Tab. 5-28: Die mittlere Molmassenberechnung vom Produktgemisch.

Substanz	Anteil / % (mol/mol)	Molmasse / $\text{g mol}^{-1}$
DIA	81	511,65
DGPA	10	421,00
DGA	5	349,50
Gemisch		474,00

### Katalysatorkosten

Die Katalysatorkosten werden hauptsächlich durch die Edelmetallkosten, d. h. den Palladiumanteil, bestimmt. Die Berechnung wurde mit dem 5 %-igen Pd/C-Katalysator HK0239 berechnet. Die Katalysatorlebensdauer wurde mit einem Jahr angesetzt.

Tab. 5-29: Die katalysatorbezogene Produktkostenberechnung.

Preis (Palladium) <sup>15</sup>	6600 €/kg
Palladiumgehalt auf Kat	5,0 %
Lebensdauer	1 a
RZA	$23 \text{ g}_{(\text{Gemisch})} \text{h}^{-1} \text{ g}_{(\text{Kat})}^{-1}$
Masse (Kat)	6400 kg
Masse (Pd):	321 kg

<sup>15</sup>: Stand: September 2004.

Katalysatorkosten für Palladium:	2 118 600 €
Palladium-Austrag:	20 % /a
Anteilige Kosten für Pd-Austrag:	<b>0,08 €/kg<sub>(Gemisch)</sub></b>
Kosten für Pd-Recycling:	5 € / kg <sub>(Kat)</sub>
Anteilige Kosten für Pd-Recycling:	<b>0,0032 €/kg<sub>(Gemisch)</sub></b>

Damit belaufen sich die Katalysatorkosten auf ca. 2,1 Mio €, werden jedoch als einmalige Investitionskosten verrechnet. Aufgrund des mechanischen Abriebs wird ein jährlicher Palladiumverlust durch den Reaktorausstrag von 20 % abgeschätzt, wodurch produktbezogene Kosten von 0,08 € pro kg Produktgemisch entstehen. Durch Palladium-Recycling am Ende der Betriebszeit entstehen Kosten von etwa 5 €/kg<sub>(Kat)</sub>, bzw. 0,0032 €/kg Produktgemisch [186]. Daraus ergibt sich ein katalysatorbezogene Produktpreis von 0,083 €/kg<sub>(Gemisch)</sub>. Die Aufstellung einer vollständigen Kostenberechnung benötigt weitere kinetische und verfahrenstechnische Informationen und setzt eine Simulation der Reaktion im Rührkesselkaskaden-Modell voraus.

## 6. Zusammenfassung

In vorangegangenen Arbeiten wurde gezeigt, dass die Hauptproblematik der heterogen katalysierten reduktiven Aminierung von Isomaltulose mit *n*-Dodecylamin die **Desaktivierung des Katalysators** beim **Dauerbetrieb** ist. Diese Desaktivierung beruht auf der Bildung von Braunprodukten durch **Maillard-Reaktionen** und auf dem **alkalischen Zuckerabbau**. Diese Produkte bilden eine Fouling-Schicht auf der Katalysatoroberfläche und setzen dadurch die Aktivität und Selektivität herab. Bei den herrschenden Reaktionsbedingungen für die reduktive Aminierung lassen sich diese unerwünschten Nebenreaktionen, die in homogener Lösung ablaufen, nicht vermeiden. Die Nebenproduktbildung konnte durch relatives Beschleunigen der Bildung vom Hauptprodukt unterdrückt werden, da die meisten Nebenprodukte nicht heterogen katalytisch ablaufen, sondern in homogener Phase. Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es daher, einen **Katalysator** zu finden, der hohe Aktivität und Selektivität bezüglich des Hauptprodukts im Dauerbetrieb besitzt. Ein weiteres Ziel war es, eine effektive **Analysenmethode** für die Erfassung der Produkte der reduktiven Aminierung zu entwickeln, da die bisherige Methode für eine umfangreiche Produkterfassung unzureichend war.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden drei neue Hydrieranlagen zur diskontinuierlichen Durchführung der reduktiven Aminierung von Isomaltulose im Technikumsmaßstab aufgebaut und in Betrieb genommen. Während die zwei kleineren Anlagen (1 Liter) für die Informationsgewinnung mit Bezug auf Katalysatorprüfung eingesetzt wurden, diente der **8 Liter** Autoklav der Herstellung von **Mustermengen** und der **Scale-up**-Studien.

Für die Analyse der Produkte wurde eine neue Methode in Anlehnung an eine bestehende gaschromatographische Zuckeranalyse entwickelt. Mit diesem Analyseverfahren ist es nun möglich, sowohl die aminierten Produkte als auch die Hydrierprodukte zu erfassen. Diese Methode kann im Hinblick auf eine technische Umsetzung auf die kommerziell erhältlichen Fettamine ohne großen Aufwand erweitert werden. Die Überprüfung der gaschromatographischen Analyse erfolgt mittels **GC/MS** sowie **NMR (<sup>1</sup>H und <sup>13</sup>C)**. Für diesen Zweck wurden die beiden wichtigsten Isomere des Hauptprodukts **DIA-1** und **DIA-2 präparativ hergestellt und isoliert**.

Nach Festlegung der Reaktionsbedingungen und Vergleichsparameter wurde eine Reihe unterschiedlicher Katalysatoren systematisch in einem Auswahlverfahren getestet. Im

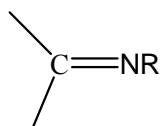
Mittelpunkt standen dabei die **Palladium-Festbettkatalysatoren**. Neben Palladium wurden auch weitere Metalle der Nebengruppen eingesetzt, da bekanntlich die Metalle der Kobalt- und Platingruppen die höchste Hydrieraktivität besitzen. Weiterhin kamen hier Katalysatoren mit unterschiedlichen Trägermaterialien (**Aktivkohle,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{NbO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$** ) und verschiedenen Dotierungen (**Ag, Mg, In, Sn**) zum Einsatz. Die Untersuchungen mit Rhodium-, Kobalt- und Nickelkatalysatoren führten zu keiner Verbesserung gegenüber dem Standard.

Im Gegensatz zum Pd/C-Suspensionskatalysator, der bisher die beste Aktivität und Selektivität bei reduktiver Aminierung zeigte, sind alle untersuchten Pd/C-Festbettkatalysatoren deutlich weniger aktiv. In den Versuchen war die Braunprodukt-bildung so groß, dass die Katalysatoren sich in ihrer Aktivität weiter verschlechterten.

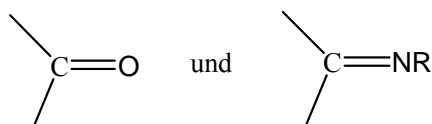
Die **Pd/Titandioxid** und **Pd/Zirkoniumdioxid** Katalysatoren zeigten dagegen bessere Aktivitäten und Selektivitäten. Bei wiederholtem Einsatz verlieren die Titandioxid Trägerkatalysatoren jedoch ihre Performance. Die Versuche mit Mg, In, Sn und Ag dotierten Pd-Katalysatoren zeigten sehr unterschiedliche Ergebnisse. Eine Dotierung mit Mg führte zu einer eindeutigen Verbesserung in den katalytischen Eigenschaften gegenüber dem nicht dotierten Katalysator. Indium oder Zinn dagegen zeigten einen negativen Einfluss auf die Katalyse.

Dagegen scheinen die getesteten Pd/ $\text{ZrO}_2$ -Katalysatoren für die reduktive Aminierung interessant. Die untersuchten  $\text{ZrO}_2$ -geträgerten Katalysatoren zeigten im Gegensatz zu allen bisher untersuchten Festbettkatalysatoren hohe Aktivitäts- und Selektivitätsverhalten bezüglich des Hauptprodukts. Die Desaktivierungsproblematik ist zwar nicht vollständig ausgeschlossen, schreitet aber nicht so schnell voran wie bei den anderen untersuchten Katalysatoren. Bemerkenswert ist das Folgende:

- Einige der Katalysatoren beschleunigen selektiv nur die **reduktive Aminierung**



- Anderen zeigen eine unspezifische Selektivität und fördern beide Reaktionen, **Direkthydrierung** und **reduktive Aminierung**



Es scheint, dass der  $\text{ZrO}_2$ -Träger eine niedrigere Affinität zur Adsorption von Braunprodukten besitzt und damit die Braunprodukte in Lösung bleiben und zur Desaktivierung nicht beitragen. Die Standzeituntersuchungen mit diesen Katalysatoren zeigen jedoch einen fortschreitenden Aktivitäts- und Selektivitätsverlust. Die Bemühungen, diese Desaktivierung mit Regenerierungsmaßnahmen zu kompensieren, brachten keine dauerhafte Wirkung. Im Vergleich zu allen untersuchten Katalysatoren zeigen die  $\text{Pd/ZrO}_2$ -Katalysatoren jedoch eine deutliche Verbesserung hinsichtlich Aktivität, Selektivität und **Langzeitstabilität**.

Die anschließenden Untersuchungen zum Reaktionsmechanismus bestätigten die bisherigen Ergebnisse, dass die **Isomerisierung** von Isomaltulose zu Isomaltose ein entscheidender Schritt bei dieser Reaktion ist.

Die Untersuchungen zur **Osylaminreaktion** zeigten, dass bei diesem System keine separat durchgeführte Osylaminreaktion notwendig ist und ohne eine vorgelagerte Osylaminreaktion sogar bessere Ergebnisse erzielt werden können. Die Notwendigkeit einer vorgelagerten Osylaminreaktion ist von der Nukleophilie des Amins abhängig. Dieses Erkenntnis ist im Hinblick auf eine technische Umsetzung wichtig.

Die weiteren Untersuchungen deuten darauf hin, dass ein annähernd quantitativer Umsatz von Dodecylamin nur mit einem sehr aktiven Katalysator zu erreichen ist. Gleichzeitig besteht die Gefahr, dass durch einen aktiveren Katalysator die Direkthydrierung stärker beschleunigt wird als die reduktive Aminierung. Weiterhin konnte hier gezeigt werden, dass es



Katalysatoren gibt, die entweder beide Reaktionen oder nur eine von beiden selektiv katalysieren können.

Die Isomere des Hauptprodukts (DIA-1 und DIA-2) konnten in hohen Reinheiten hergestellt werden. Mittels GC/MS sowie NMR ( $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$  u. a.) konnten diese charakterisiert werden. Ein **Produktmuster** im Kilogrammmaßstab wurde ausgehend von Isomaltulose und n-Dodecylamin hergestellt und enthält > 92% DIA-1. Die Produktisomere DIA-1 und DIA-2 zeigen ein sehr unterschiedliches Lösungsverhalten. Bei der Ausarbeitung eines Aufarbeitungskonzepts ist dieses Verhalten zu berücksichtigen.

Im Bezug auf die Anwendungstechnik wurde die **antimikrobielle Wirkung** des Produkts untersucht. Eine potentielle antimikrobielle Eigenschaft von Dodecylisomaltamin konnte lediglich gegenüber den getesteten *Bacillus* Spezies und dem *Pseudomonas aeruginosa* beobachtet werden.

Die **Oberflächenspannungsmessungen** zeigen, dass das Produkt bereits bei sehr niedrigen Konzentrationen (0,0006 %) gute Tensideigenschaften nach Rosen aufweist.

Im Rahmen einer neuen Verfahrenskonzeptentwicklung wurde im Hinblick auf Katalysator-Effizienz und Aminumsatz ein Rührkesselkaskaden-Modell entwickelt. Eine katalysatorbezogene Kostenberechnung zeigte, dass die technische Realisierung des Verfahrens mit Festbettkatalysatoren nicht wirtschaftlich ist. Der Einsatz von **5 %-iger Pd/C-Suspensionskatalysator** weist dagegen mit **0,083 €/kg** (Produktgemisch) auf eine hohe Rentabilität.

## 7. Ausblick

Das Gesamtziel ist die technische Realisierung eines Verfahrens zur reduktiven Aminierung von Palatinose mit Fettaminen zur Herstellung von biologisch abbaubaren Tensiden. Die bisher durchgeführten Untersuchungen konnten hinsichtlich des Verfahrens einige wichtige Fragen beantworten. Insbesondere die Eignung von Festbettkatalysatoren und eine für die Ausstellung der Kinetik erforderliche Analytik konnten im Rahmen dieser Arbeit geklärt werden. Dennoch sind bis zur technischen Realisierung viele Fragen wissenschaftlicher und technischer Natur offen.

### 1. Wissenschaftliche Fragen

Das Katalysatorscreening hat ergeben, dass der Suspensionskatalysator gegenüber dem Festbettkatalysator vorzuziehen ist. Die bisher besten Pd/C-Suspensionskatalysatoren müssen in Bezug auf Edelmetallgehalt und Performance optimiert werden. Bisher wurden für den Labormaßstab übliche Metallanteile zwischen 1 und 5 % -Gew. Palladium untersucht, während in der Technik Anteile zwischen 0,1 und 1 % -Gew. üblich sind. Das Aktivitätsverhalten und das Desaktivierungsverhalten sollen in Abhängigkeit von der Pd-Dispersion auf Träger eingehend untersucht werden. Es liegt bisher kein Hinweis auf mechanische und chemische Stabilität des Katalysators sowie Pd-Verlust vor. In diesem Zusammenhang soll eine langfristige Pd-Bestimmung bei kontinuierlichem Betrieb durchgeführt werden.

Eine Optimierung der Reaktionsbedingungen bezüglich Aktivität, Selektivität und Aminosatz ist durchzuführen. Insbesondere ist die Optimierung des Aminosatzes im Hinblick auf Verfahrenstechnik und Anwendungstechnik sehr bedeutend. In der technischen Umsetzung sollen die Fettamingemische das Modellamin n-Dodecylamin ersetzen. Es liegen aber bisher keine Untersuchungen zu Fettaminen bei reduktiver Aminierung vor. Mit neuen Untersuchungen müssen die Reaktionsbedingungen für den Einsatz von Fettamingemischen optimiert werden. Außerdem müssen hinsichtlich der GC-Analytik Referenzsubstanzen hergestellt und die Analysemethode auf das neue Produktgemisch angepasst werden. Das Anwendungspotenzial dieser Produkte muss mit den industriellen Partnern geklärt werden.

Im Rahmen dieser Untersuchungen wurde festgestellt, dass Isomaltose eine erheblich höhere Reaktionsgeschwindigkeit gegenüber Isomaltulose aufweist, aber als Ausgangsmaterial auf Grund der hohen Beschaffungskosten nicht geeignet ist. Eine vorgeschaltete Isomerisierung

kann die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit erhöhen. Das Isomerisierungsverhalten von Isomaltulose muss in dieser Hinsicht näher untersucht werden.

## 2. Technische Fragen

Für die Laufzeituntersuchungen soll im Labor ein Differentialkreislauf-Reaktor geplant und aufgebaut werden. Im Rahmen dieser Aufgabe ist darauf zu achten, dass ein effektives System für die Abtrennung von Katalysator bzw. niedriger Katalysatorabrieb erforderlich ist.

Neue Konzepte für die Rückführung von Lösungsmittel, Wasserstoff und eventuell vorhandenem Restamin müssen entwickelt werden. Da die Produktionskosten dadurch deutlich niedriger ausfallen, müssen diese bei der Planung eines technischen Reaktors berücksichtigt werden. Es ist bisher nicht gelungen, das Amin quantitativ in das Produkt umzusetzen. Es müssen daher Methoden entwickelt werden, damit das Restamin vom Produkt effektiv extrahiert werden kann. Untersuchungen zur Wasserdampfdestillation sowie extraktiven Abtrennung vom Restamin müssen durchgeführt werden.

Ausgehend von dem erarbeiteten Verfahrenskonzept (Rührkesselskaskade) sollten durch Labor- und Technikumsarbeiten die Unterlagen für die Errichtung einer Pilotanlage erarbeitet werden. Hierzu müssten folgende Arbeiten durchgeführt werden:

- Aufbau und Betrieb eines Kaskadenreaktors im Labor bzw. Technikum,
- Untersuchungen zu Katalysatorlaufzeit und –abrieb im Kaskadenbetrieb,
- Scale-up Studien für die Realisierbarkeit einer technischen Umsetzung,
- Mit Hilfe einer geeigneten Software soll die Simulation einzelner Units sowie die Gesamtanlage erfolgen, so dass eine große Scale-up-Sicherheit erarbeitet werden kann.

Neben der Erstellung dieser Planungsunterlagen könnte eine Machbarkeitsstudie erstellt werden, aus der folgende Punkte hervorgehen:

- Verfahrensfließbild mit Massen- und Energiebilanz auf der Basis des Wissenstandes,
- Abschätzung des technischen Risikos,
- Schätzung der Herstell- und der Investitionskosten,
- Durchführung einer Marktstudie.

## 8. Anhang

### 8.1. Abkürzungsverzeichnisse

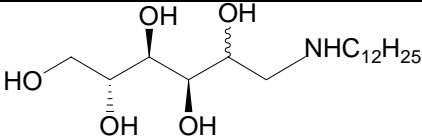
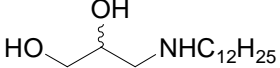
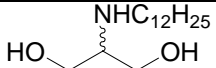
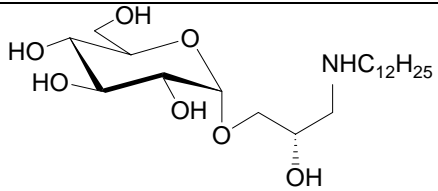
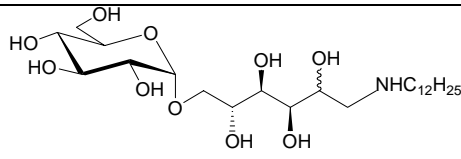
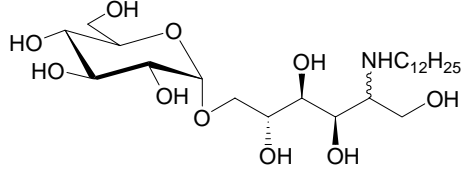
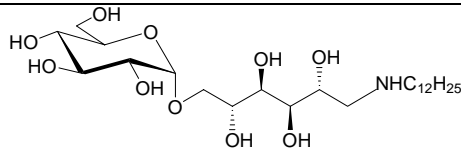
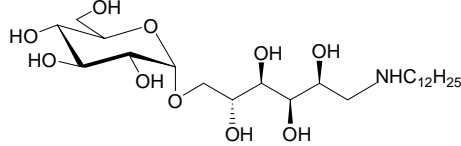
APG	Alkylpolyglucosid
C <sub>n</sub>	Kohlenstoffatom-Nummer
DA	<i>n</i> -Dodecylamin
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer
DGA	<i>N-n</i> -Dodecyl-glucamin
DGLY-1(-2)	1-(2-)- <i>N-n</i> -Dodecylamino-1(2-)-desoxy-glycerin
DGPA	<i>N-n</i> -Dodecyl-3-glucopyranosyl-glyceroamin-1
DIA	<i>N-n</i> -Dodecylisomaltamin
DMF	<i>N, N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
Glu	Glucosyl-Rest
Gly	Glycosyl-Rest
GPM	6- <i>O</i> -( $\alpha$ -D-Glucopyranosyl)-D-mannit
GPS	6- <i>O</i> -( $\alpha$ -D-Glucopyranosyl)-D-sorbit
GC	Gaschromatographie
H/C-COSY	zweidim. Heteronuklear H/C-Korrelierte NMR-Spektroskopie
H/H-COSY	zweidim. Heteronuklear H/H-Korrelierte NMR-Spektroskopie
HPLC	Hochleistungsflüssigchromatographie
IM	Isomalt (Palatinit <sup>®</sup> )
IMO	Isomaltose
IMU	Isomaltulose (Palatinose <sup>®</sup> )
jato.	Jahrestonnen
LBAE	Lobry de Bruyn-Alberda van Eckenstein
MS	Massenspektrometrie
MBTFA	<i>N</i> -methyl-bis(trifluoroacetamid)
MSTFA	<i>N</i> -methyl- <i>N</i> -trimethylsilyl-acetamid
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
pH	pH-Wert
p <i>K</i> s	Säurekonstante
STABWN	Standardabweichung
TMS	Tetramethylsilan

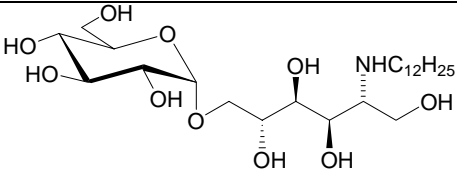
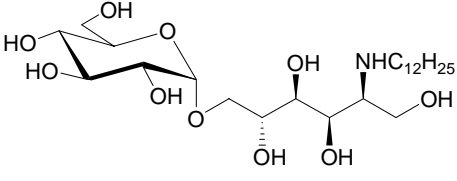
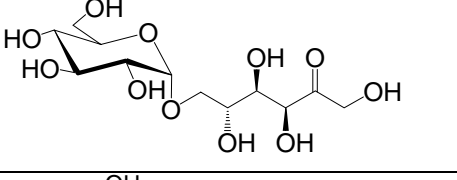
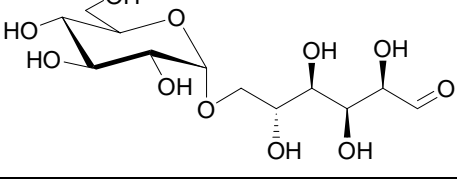
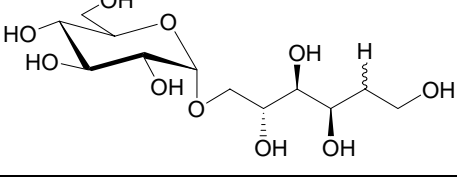
## 8.2. Stoffdaten und Tabellen

### 8.2.1. Edukte und Produkte

Namen und Abkürzungen der Produkte und Edukte der reduktiven Aminierung von Isomaltulose und n-Dodecylamin.

Tab.8-1: Abkürzungen der Produkte und Edukte sowie deren systematische Namen und Strukturen.

Abkürzung	Strukturformel	Name
DA	$C_{12}H_{25}NH_2$	<i>n</i> -Dodecylamin
DGA		1- <i>N-n</i> -Dodecylamino-1-desoxy-D-sorbit <i>N-n</i> -Dodecylglucamin
DGLy-1		1- <i>N-n</i> -Dodecylamino-1-desoxy-(D,L)-glycerin 3- <i>N-n</i> -Dodecylamino-1,2-propandiol <i>N-n</i> -Dodecyl-glycerin-1
DGLy-2		2- <i>N-n</i> -Dodecylamino-2-desoxy-(D,L)-glycerin 2- <i>N-n</i> -Dodecylamino-1,3-propandiol <i>N-n</i> -Dodecyl-glycerin-2
DGPA		1- <i>N-n</i> -Dodecylamino-1-desoxy-3- <i>O</i> -( $\alpha$ -D-Glucopyranosyl)-D-glycerin
DIA-1		1- <i>N-n</i> -Dodecylamino-1-desoxy-6- <i>O</i> -( $\alpha$ -D-Glucopyranosyl)-D-sorbit und -mannit <i>N-n</i> -Dodecyl-isomaltamin-1
DIA-2		2- <i>N-n</i> -Dodecylamino-2-desoxy-6- <i>O</i> -( $\alpha$ -D-Glucopyranosyl)-D-sorbit und -mannit <i>N-n</i> -Dodecyl-isomaltamin-2
DIA <sub>M</sub> -1		1- <i>N-n</i> -Dodecylamino-1-desoxy-6- <i>O</i> -( $\alpha$ -D-Glucopyranosyl)-D-mannit
DIA <sub>S</sub> -1		1- <i>N-n</i> -Dodecylamino-1-desoxy-6- <i>O</i> -( $\alpha$ -D-Glucopyranosyl)-D-sorbit

DIA <sub>M</sub> -2		2- <i>N-n</i> -Dodecylamino-2-desoxy-6- <i>O</i> -( $\alpha$ -D-Glucopyranosyl)-D-mannit
DIA <sub>S</sub> -2		2- <i>N-n</i> -Dodecylamino-2-desoxy-6- <i>O</i> -( $\alpha$ -D-Glucopyranosyl)-D-sorbit
IMU		6- <i>O</i> -( $\alpha$ -D-Glucopyranosyl)-D-fructose (Isomaltulose)
IMO		6- <i>O</i> -( $\alpha$ -D-Glucopyranosyl)-D-glucose (Isomaltose)
IM		6- <i>O</i> -( $\alpha$ -D-glucopyranosyl)-D-sorbit und -mannit

## 8.2.2. Verwendete Chemikalien

### Derivatisierung

Pyridin	Sigma-Aldrich	Reinheit 99 %
Chloroform	Merck Eurolab	Reinheit 99 %
Phenyl- $\beta$ -D-Glucosid	Sigma-Alrich	Reinheit 99 %
<i>O</i> -Benzylhydroxylaminhydrochlorid	Fluka	Reinheit 98 %
<i>N</i> -methyl-bis(trifluoroacetamid)	Macherey-Nagel	Reinheit 99 %
<i>N</i> -methyl- <i>N</i> -trimethylsilyl-acetamid	Macherey-Nagel	Reinheit 99 %
Methyliodid	Acros	Reinheit 99 %
Deuteriertes Methyliodid	Acros	Reinheit 99 %
Natriumsulfat	Merck Eurolab	

### Reduktive Aminierungsversuche

Aktivkohle-Extrudate	Lurgi Aktivkohle	Epibon MC-n 12x40
Aktivkohle-Pulver	Merck Eurolab	Korngröße 30 µm
Cyclohexan	Merck Eurolab	
Diethylether	Merck Eurolab	
Dimethylglyoxim	Merck Eurolab	
Dodecylaldehyd	Merck Eurolab	
<i>n</i> -Dodecylamin	Merck Eurolab	
Etylacetat	Merck Eurolab	
Hydraziniumhydroxid	Merck Eurolab	
Isomaltose	Südzucker	82 % Reinheit
Isomaltulose	Südzucker	98 % Reinheit
Natriumhydroxid	Merck Eurolab	
2-Propanol	Merck Eurolab	
Stickstoffgas	Messer Griesheim	4.0
Wasserstoffgas	Messer Griesheim	5.0

### 8.2.3. Getestete Katalysatoren

In der Tabelle 8-2 sind die bei der Katalysatorprüfung eingesetzten Katalysatoren und deren Daten, soweit sie von Herstellern zur Verfügung standen, aufgelistet.

Tab. 8-2: Getestete Katalysatoren sowie deren Hauptmerkmale nach Herstellerangaben<sup>16</sup>.

Bezeichnung	Metall	Anteil /%	Träger	Bemerkung
DF1540	Pd	5	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Kugeln
DC1295	Pd	1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Kugeln
DC4196	Ru	1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Granulate BET: 550 m <sup>2</sup> /g Akt. Metallober.: 9,9 m <sup>2</sup> /g
DB1131	Ni	50	Al	Raney-Nickel Suspension
DB1132	Ni	50	Al	Raney-Nickel Suspension
DA1400	Ni	100	-	Vollkatalysator

<sup>16</sup>: BET-Oberflächen-Angaben sind nicht für alle Katalysatoren vorhanden.

EE1800	Pd	0,5	Aktivkohle	Granulate
EE1900	Pd	0,5	Aktivkohle	Extrudate
HK0239	Pd	5	Aktivkohle	Suspension BET: 1100 m <sup>2</sup> /g Akt. Metallober.: 13,4 m <sup>2</sup> /g
DF1228	Pd	1	Aktivkohle	Extrudate
DF1231	Pd	1	Aktivkohle	Extrudate
DF1236	Pd	1	Aktivkohle	Extrudate
DC1296	Pd	1	Aktivkohle	Extrudate
HE5995	Pd	5	Aktivkohle	Extrudate
HE1990	Pd	1	Aktivkohle	Extrudate
DC1230	Pd	1	TiO <sub>2</sub>	Extrudate
DC1294	Pd	1	TiO <sub>2</sub>	Extrudate
DC1328	Pd	1	TiO <sub>2</sub>	Extrudate
DC1329	Pd	1	TiO <sub>2</sub>	Stränge
DC1330	Pd	1	TiO <sub>2</sub>	Extrudate
DC8056	Pd	1	TiO <sub>2</sub>	1,01 % Ag; Extrudat
DC1341	Pd	1	TiO <sub>2</sub>	0,56 % Sn; Extrudat
DC1336	Pd	1	TiO <sub>2</sub>	1,12 % Sn; Extrudat
DC1342	Pd	1	TiO <sub>2</sub>	2,23 % Sn; Extrudat
DC1344	Pd	1	TiO <sub>2</sub>	0,89 % Mg; Extrudat
DC1345	Pd	1	TiO <sub>2</sub>	1,08 % In; Extrudat
DF1233	Pd	1	ZrO <sub>2</sub>	Schalentyp
DF1368	Pd	1	ZrO <sub>2</sub>	Schalentyp
DF1443	Pd	1	ZrO <sub>2</sub>	Schalentyp
DF1404	Pd	1	ZrO <sub>2</sub>	Extrudat
DC1332-a	Pd	1	ZrO <sub>2</sub>	Extrudat BET: 108 m <sup>2</sup> /g Akt. Metallober.: 5,3 m <sup>2</sup> /g
DC1332-b	Pd	1	ZrO <sub>2</sub>	Extrudat BET: 108 m <sup>2</sup> /g Akt. Metallober.: 5,5 m <sup>2</sup> /g
DC2089	Pd	1	ZrO <sub>2</sub>	Extrudat BET: 108 m <sup>2</sup> /g Akt. Metallober.: 4,8 m <sup>2</sup> /g
DC2203	Pd	1	ZrO <sub>2</sub>	Extrudat BET: 52 m <sup>2</sup> /g Akt. Metallober.: 3,7 m <sup>2</sup> /g



DC2187	Pd	1	ZrO <sub>2</sub>	Sulfatiert; Extrudat BET: 70-80 m <sup>2</sup> /g Akt. Metallober.: 1,9 m <sup>2</sup> /g
DC2244	Pt	1	ZrO <sub>2</sub>	Extrudat BET: 95 m <sup>2</sup> /g Akt. Metallober.: 2,2 m <sup>2</sup> /g
DC4180	Ru	1	TiO <sub>2</sub>	Extrudate
DC4189	Ru	1	TiO <sub>2</sub>	Extrudate
HC9642	Pd	0,5	SiO <sub>2</sub>	Kugeln
HK0200	Pd	0,36	Ionenaustauscher	Kugeln
DC7580	Co	43	Al	Hohlkugel
DF9261	Ni	20	NiO, ZnO, SiO <sub>2</sub>	Presslinge

### 8.3. Aufbau der Hydrieranlagen im Hochdrucklabor

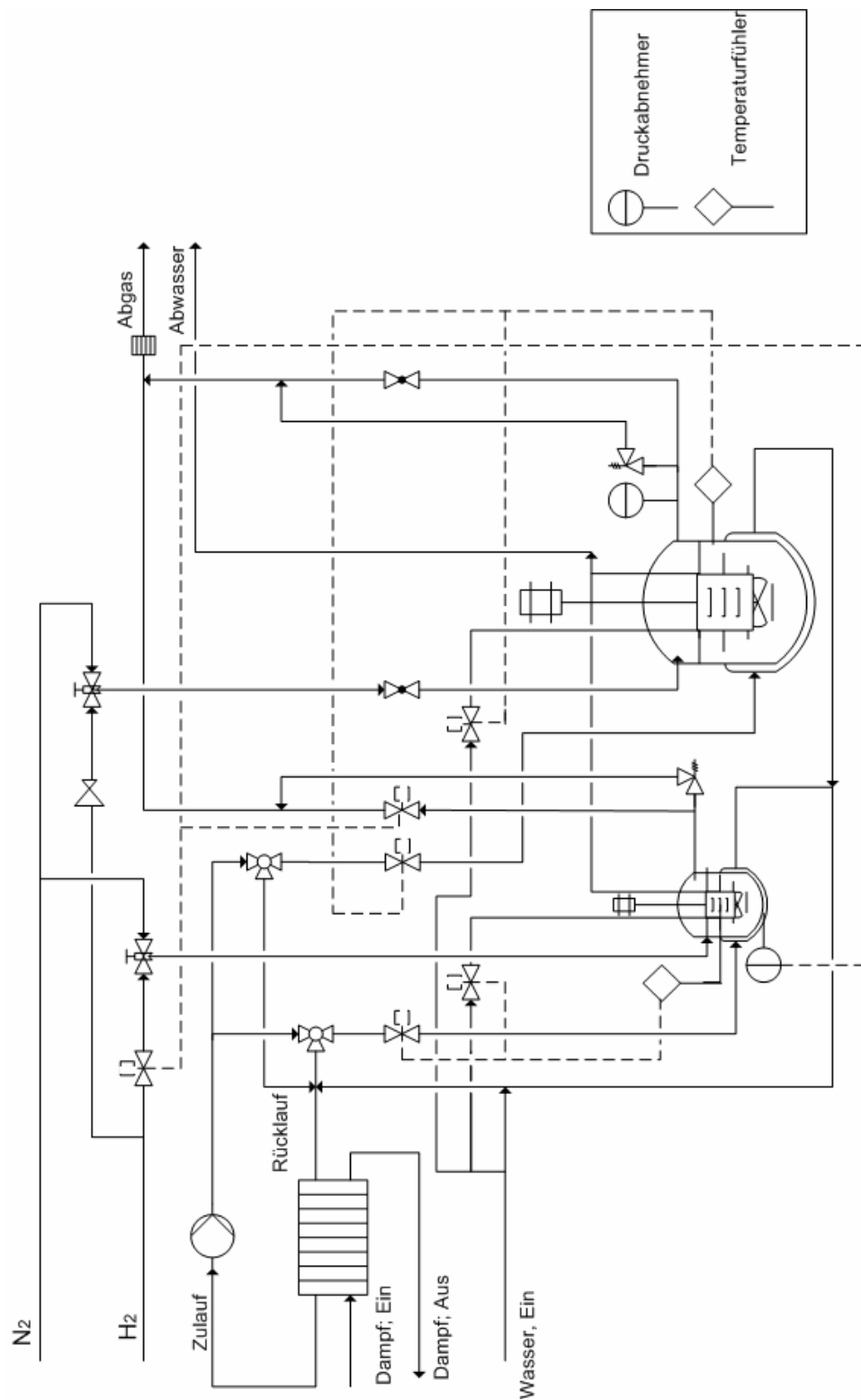


Abb. 8-1: Schematische Darstellung vom Aufbau der Reaktoren im Hochdrucklabor.

## 8.4. Gaschromatographische Analyse

Während der Versuche wurden in regelmäßigen Abständen Proben entnommen und bis zur Probenvorbereitung im Kühlschrank bei 4 °C aufbewahrt. Anschließend wurden diese für die GC-Analyse derivatisiert.

### 8.4.1. Probenvorbereitung für GC-Analyse

Für die Kalibrierung von Isomaltose, 1,1-GPM bzw. 1,6-GPS, Mannit, Sorbit, Glucose und Glycerin wurden jeweils 25 mg Substanz und von Isomaltulose 100 mg eingewogen. Zudem wurde als Interner Standard ca. 25 mg Phenyl- $\beta$ -D-glucopyranosid eingewogen und mit Pyridin auf 10 ml aufgefüllt.

200 mg Dodecylisomaltamin, 100 mg *n*-Dodecylamin und 25 mg Dodecylglucamin wurden jeweils mit ca. 25 mg Phenyl- $\beta$ -D-glucopyranosid eingewogen. Während die Dodecylamin- und Dodecylisomaltamin-Proben mit Pyridin auf 10 ml aufgefüllt wurden, wurde das DGA zuerst in 1 ml eines Lösungsgemischs<sup>17</sup> gelöst und mit Pyridin auf 10 ml aufgefüllt.

Von Proben der Experimente wurden jeweils 2 ml eingewogen und dazu ca. 25 mg interner Standard zugegeben. Anschließend wurde mit Pyridin auf 10 ml aufgefüllt.

Die Probe- und Kalibrierlösungen wurden im Ultraschallbad homogenisiert. Von diesen Lösungen wurden jeweils 0,25 ml in 1,5 ml Ampullen mit Schraubverschluss mit 1,25 ml Pyridin verdünnt und mit ca. 12,5 mg *O*-Benzylhydroxylammonium Hydrochlorid versetzt. Die Lösungen wurden auf 80 °C erwärmt und für 1 h unter gelegentlichem Schütteln bei dieser Temperatur belassen. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden jeweils 0,1 ml der Lösung mit 0,4 ml Pyridin verdünnt, mit 0,5 ml *N*-Methyl-*N*-trimethylsilyltrifluoracetamid (MSTFA) versetzt und für 2 h unter gelegentlichem Schütteln bei 80 °C gehalten. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Lösung in GC injiziert.

---

<sup>17</sup>: 40 Vol-% Acetonitril, 10 Vol-% Methanol und 50 Vol-% Phosphatpuffer (= 6,66 g/l KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, 7ml/l NEt<sub>3</sub>, und mit 85%-iger H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> auf pH=3).

#### 8.4.2. Oximierung und Silylierung

Eine Probe von 100 mg (möglichst wasserfrei) bzw. 25 mg Phenyl-  $\beta$ -D-glucosid (Interner Standard) wurden in ein Silylierungsgefäß eingewogen. Dann gab man 10 ml Pyridin hinzu und löste das Ganze im Ultraschallbad. Zu 0,25 ml dieser Lösung wurde 1,25 ml Oximlösung (12,5 mg *O*-Benzylhydroxylaminhydrochlorid in 1,25 ml Pyridin gelöst) zupipettiert und bei 80 °C 1 h mit gelegentlichem Schütteln derivatisiert. Anschließend wurde 0,1 ml des oxymierten Derivats mit 0,4 ml Pyridin verdünnt. Dazu pipettierte man 0,5 ml *N*-methyl-*N*-trimethylsilyl-acetamid (MSTFA) und ließ es bei 80 °C und 1 h unter gelegentlichem Schütteln im Heizblock stehen.

#### 8.4.3. Permethylierung mit Methyliodid bzw. deuteriertem Methyliodid

Es wurden ca. 10 mg der Substanz in ein Silylierungsgefäß eingewogen und in 0,5 ml DMSO im Ultraschallbad gelöst. Proben mit mehr als 0,1 % Wasser wurden vor der Derivatisierung mit 2-Propanol getrocknet. 30 mg pulverisierte KOH wurde dazu gegeben und anschließend wurde 100  $\mu$ l Methyliodid (Achtung: krebserregend) langsam hinzupipettiert. Das Ganze behandelt man 10 min. im Ultraschallbad. Danach wurde das nicht reagierte Restmethyliodid durch Zugabe von 1 ml Wasser vernichtet. Zu dieser Lösung wurde 3 ml Chloroform zupipettiert und kräftig geschüttelt. Nach der Phasentrennung wurde die Chloroformphase viermal mit je 5 ml Wasser gewaschen und anschließend mit ca. 2 g Natriumsulfat getrocknet. Das Chloroform wurde ein weiteres Mal in einer GC-Probenflasche mit Natriumsulfat getrocknet und direkt injiziert. Die Permethylierung mit deuterierten Methyliodid wurde ähnlich wie oben durchgeführt.

#### 8.4.4. Acetylierung mit *N*-methyl-bis(trifluoroacetamide) (MBTFA)

Es wurden ca. 100 mg Probe (Trockensubstanz) und 100 mg Phenyl- $\beta$ -D-Glucosid (Interner Standard) in ein Silylierungsgefäß eingewogen. 2,5 ml Pyridin wurde dazu gegeben und im Ultraschallbad bis zur Homogenität behandelt. Danach wurden 2,5 ml *N*-methyl-bis(trifluoroacetamid) dazu pipettiert. Das Ganze wurde im Heizblock bei 80 °C und unter gelegentlichem Schütteln derivatisiert. Nach dem Abkühlen wurde 1:10 oder 1:100 verdünnt, bevor es in die GC injiziert wurde. Die Probe sollte dabei möglichst wasserfrei sein. Beinhaltete die Probe jedoch mehr als 0,1 % Wasser, musste sie mit 0,5 ml 2-Propanol getrocknet werden.

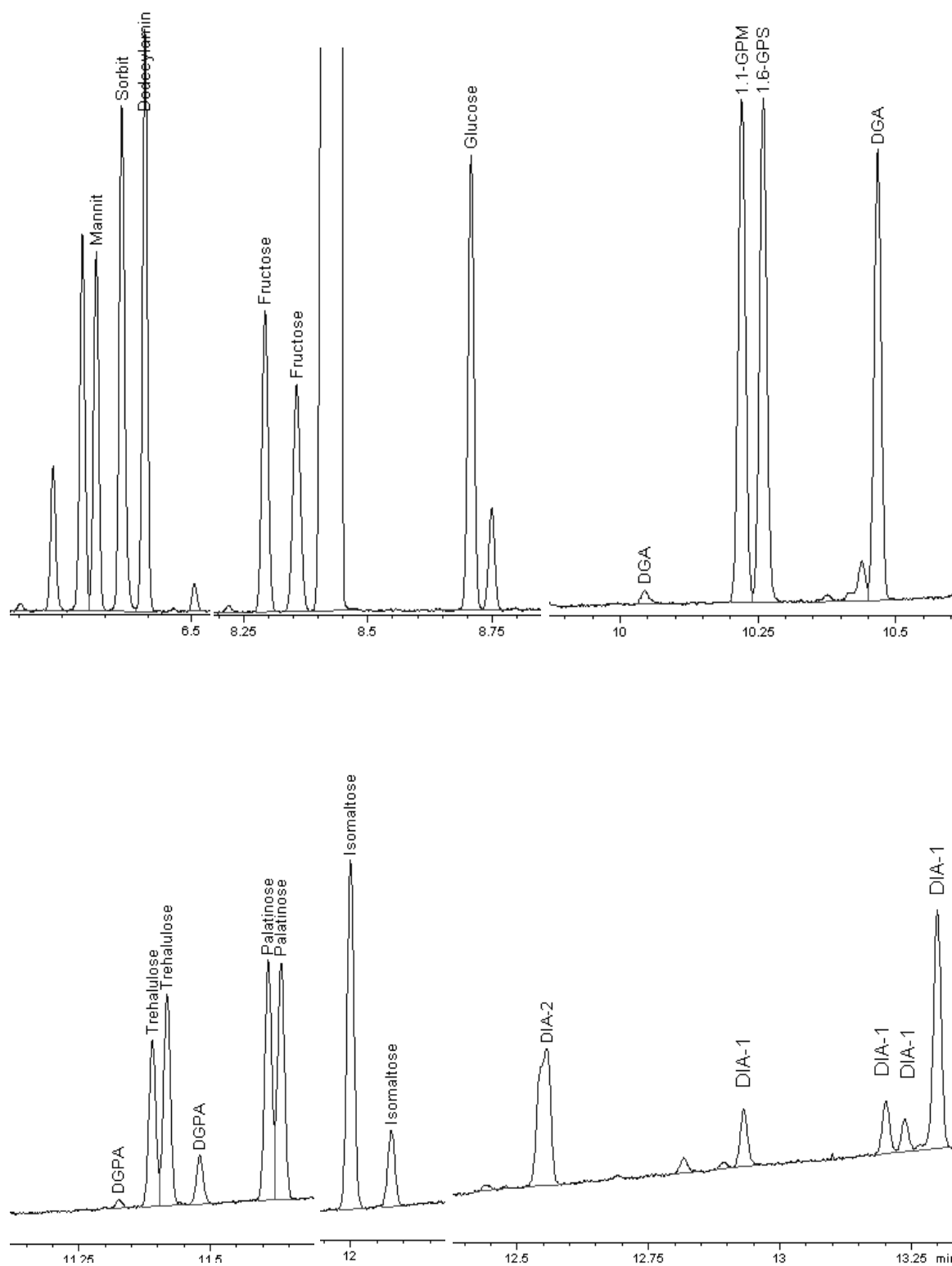


Abb. 8-2: Ausschnitte des Chromatogramms (GC) einer reduktiver Aminierung-Mischprobe.

## 8.5. Arbeitsvorschriften zur reduktiven Aminierung

### 8.5.1. Reaktion unter Standardbedingungen

64,55 g (180 mmol) Isomaltulose ( $M_r$   $[C_{12}H_{22}O_{11} \cdot H_2O] = 360,31$  g/mol) wurden in 330 ml heißem Wasser unter Rühren gelöst und anschließend auf Raumtemperatur gekühlt. Zu dieser Isomaltuloselösung (17 %-iger Trockensubstanzgehalt) wurde eine Lösung von 22,20 g (120 mmol) n-Dodecylamin ( $M_r$   $[C_{12}H_{27}N] = 185,36$  g/mol) in 330 ml 2-Propanol unter Rühren zugegeben. Das Gesamtvolumen der Osylaminreaktionslösung stellte sich auf 720 ml ein, was einer Isomaltulose- und n-Dodecylaminkonzentration von 270,6 und 180,7 mmol/l entsprach. Das molare Eduktverhältnis bezüglich Isomaltulose betrug 1,5. Nach einer Osylaminreaktionszeit von 1 h wurde die Lösung in den 1 Liter Hydrierreaktor eingeführt. Der Reaktor wurde zuvor mit 100 ml Festbettkatalysator so vorbereitet, dass die Hydrierung direkt angefahren werden konnte. Diese Maßnahme war wichtig für die späteren Standzeituntersuchungen, da die Reaktion von äußeren Faktoren nicht beeinflusst werden durfte. Zuerst wurde der Reaktorinhalt zweimal mit Stickstoff und anschließend einmal mit Wasserstoff gespült. Die Hydrierung erfolgte über einen Zeitraum von 24 h bei 15 MPa, 50 °C und bei einer Rührgeschwindigkeit von 700 Upm. Während der Reaktion wurden regelmäßig Proben genommen. Nach Beendigung der Reaktion wurde der Reaktor entgast, inertisiert und anschließend entleert. Die Reaktionslösung wurde entweder weiter zum Produkt verarbeitet oder nach der Analyse verworfen.

### 8.5.2. Variationen der Reaktionsbedingungen

Bei bestimmten Reaktionen wurden ein oder mehrere Reaktionsparameter variiert, um deren Einflüsse auf die Reaktion zu untersuchen.

Molares Eduktverhältnis: 1,0; 1,5 und 3 (mol/mol)

Wasserstoffdruck: 5, 10, 15 sowie 17,5 MPa

Osylaminreaktionszeit: 0 h

Osylaminreaktion: unter 10 MPa Stickstoffdruck

Bei Reaktionen mit Pd/C- Katalysator wurden ca. 8 g (feucht ca. 50 %  $H_2O$ ) Katalysator eingesetzt.

### 8.5.3. Reaktionsführung bei Produktmusterherstellung

Bei der Produktmusterherstellung im Kilogrammmaßstab wurde aus Gründen der Aufarbeitung das molare Eduktverhältnis variiert. Weil das Endprodukt eine hohe Ausbeute an Dodecylisomaltamin, aber kein Dodecylamin beinhalten sollte, wurde eine aufwändige Aufarbeitung in Kauf genommen.

Der Ansatz erfolgte in dem 8 Liter Hydrierautoklaven im Hochdrucklabor mit dem Raney-Nickel Suspensionskatalysator DB1131. 460,40 g (1277 mmol) Isomaltulose wurden in 2.800 ml heißem Wasser unter Rühren gelöst und anschließend auf Raumtemperatur gekühlt. Zu dieser Isomaltuloselösung wurde eine Lösung von 230 g (1242 mmol) *n*-Dodecylamin in 2.800 ml 2-Propanol unter Rühren zugegeben. Dies entsprach einer Isomaltulose- und *n*-Dodecylaminkonzentration von 221 und 222 mmol/l und einem molaren Eduktverhältnis von 1. Nach einer Osylaminreaktionszeit von 1 h wurde die Lösung in den auf 50 °C vortemperierten 8 Liter Hydrierreaktor überführt und mit einem 450 g Ni-Festbettkatalysator (feucht; 50 % Wasser) versetzt. Nach dem zügigen Einbau des Reaktors wurde der Reaktorinhalt dreimal mit Stickstoff und anschließend dreimal mit Wasserstoff gespült. Die Hydrierung erfolgte über einen Zeitraum von 24 h bei 15 MPa, 50 °C und bei einer Rührgeschwindigkeit von 700 Upm. Während der Reaktion wurden regelmäßig Proben genommen. Nach Beendigung der Reaktion wurde der Reaktor entgast, inertisiert und anschließend durch das Ablassventil am Boden entleert. Während des Abkühlens setzte sich der Katalysator langsam ab. Nach vorsichtiger Filtration wurde das Filtrat für die Weiterbearbeitung kühl gelagert. Der brennbare Katalysator wurde mit entsprechenden Vorsichtsmaßnahmen entsorgt.

### 8.5.4. Reaktionsführung bei Dodecylisomaltamin-1 Synthese

Die Herstellung von Dodecylisomaltamin-1 erfolgte ausgehend von einer Mischung aus 82 %-iger Isomaltose und 16,2 %-iger Isomaltulose. Als Aminierungsmittel wurde *n*-Dodecylamin eingesetzt. Die Reaktion wurde gemäß der in Abschnitt 8.5. erwähnten Methode durchgeführt, hier jedoch mit 8 g 5 %-igem Pd/C-Katalysator. Eine 100 %-ige Isomaltose als Edukt war wegen der hohen Kosten nicht zugänglich. Dementsprechend erhielt man ein Isomerengemisch aus DIA-1 und einem kleinerem Anteil an DIA-2; dieser entsprach dem Anteil an Isomaltulose in den eingesetzten reduzierenden Zuckern.

### 8.5.5. Reaktionsführung bei der Dodecylisomaltamin-2 Synthese

Die Synthese von Dodecylisomaltamin-2 aus Isomaltulose und *n*-Dodecylamin kann nicht selektiv erfolgen. Aufgrund der Umlagerung der Isomaltulose entsteht das Aldosamin als Hauptprodukt. Dagegen verläuft die Aminierung mit Ammoniak oder Hydrazin an der C<sub>2</sub>-Stelle glatt ab. Nun kann diese Verbindung bei einer weiteren reduktiven Aminierung als Aminosäurekomponente funktionieren. Mit dem entsprechenden Aldehyd kann diese selektiv in das gewünschte Produkt überführt werden. Demzufolge wurde DIA-2 in zwei aufeinander folgenden Schritten synthetisiert:

1. Reduktive Aminierung von Isomaltulose mit Hydrazin zum Isomaltamin-2,
2. Reduktive Aminierung von Isomaltamin-2 mit Dodecylaldehyd zum DIA-2.

### Reaktionsführung bei der Isomaltamin-2-Synthese

Im Gegensatz zu früheren Arbeiten wurde die Reaktion hier nicht mit einem Raney-Nickel-Slurrykatalysator durchgeführt, sondern mit einem Nickel-Vollkatalysator (DA1400).

Der Ansatz erfolgte in dem 8 Liter Hydrierautoklaven im Hochdrucklabor mit dem Nickelkatalysator. In einem temperierbaren Doppelwandreaktor wurden 1000 g (2767 mmol) Isomaltulose in 5000 ml heißem Wasser unter Rühren gelöst und anschließend auf 10 °C abgekühlt. Zu dieser Isomaltuloselösung wurde eine Lösung von 606 g (9684 mmol; 600 ml) 80 % Hydraziniumhydroxid ( $M_r [N_2H_4 \cdot H_2O] = 360,31 \text{ g/mol}$ ) unter Rühren zugegeben. Dies entsprach einer Isomaltulose- und Hydrazinkonzentration von 495,60 bzw. 1729,28 mmol/l. Das molare Eduktverhältnis bezüglich des Hydrazins betrug 3,5. Nach einer Osyaminreaktionszeit von 16,5 h wurde die Lösung in den auf 50 °C vortemperierten 8 Liter Hydrierreaktor überführt. Der Reaktor wurde zuvor mit 2500 g Festbettkatalysator DA1400 vorbereitet. Nach dem zügigen Einbau des Reaktors wurde der Reaktorinhalt zuerst dreimal mit Stickstoff und anschließend dreimal mit Wasserstoff gespült. Die Hydrierung erfolgte über einen Zeitraum von 24 h bei 15 MPa, 50 °C und einer Rührgeschwindigkeit von 700 Upm. Nach Beendigung der Reaktion wurde der Reaktor entgast, inertisiert und anschließend entleert. Die Reaktionslösung wurde bis zur darauf folgenden Aufarbeitung kühl gelagert. Der brennbare Katalysator wurde mit entsprechenden Vorsichtsmaßnahmen entsorgt.



### Reaktionsführung bei der Dodecylisomaltamin-2 Synthese

80 g (212 mmol) Dodecylaldehyd ( $M_r$   $[C_{12}H_{24}O]$  = 184,32 g/mol) wurden mit 250 ml 2-Propanol unter Rühren vermischt. Diese Dodecylaldehydlösung wurde zusammen mit einer Lösung von 79,85 g (433 mmol) des 91,2 %igen Isomaltamin-2 ( $M_r$   $[C_{12}H_{14}O_{10}N]$  = 343,15 g/mol) in 350 ml Wasser in den vortemperierten Reaktor gegeben. 10 g des 5 %-igen Pd/C Suspensionskatalysators waren in dem Reaktor für die Hydrierung vorgelegt. Das Gesamtvolumen der Reaktionslösung stellte sich auf 700 ml ein, was einer Isomaltamin- und Dodecylaldehydkonzentration von 303,09 bzw. 618,44 mmol/l entsprach. Das molare Eduktverhältnis bezüglich Dodecylaldehyd betrug 2. Zuerst wurde die Anlage dreimal mit Stickstoff und anschließend dreimal mit Wasserstoff gespült. Die Hydrierung erfolgte über einen Zeitraum von 70 h bei 150 bar, 50 °C und einer Rührgeschwindigkeit von 700 Upm. Nach Beendigung der Reaktion wurde der Reaktor entgast, inertisiert und anschließend entleert. Die Reaktionslösung wurde für die Aufarbeitung aufgehoben.

## 8.6. Aufarbeitung der aminierten Produkte

Die präparative Aufarbeitung der aminierten Produkte DIA-1 und DIA-2 war sehr unterschiedlich zu handhaben. Die Produktzusammensetzung und dementsprechend auch die Aufarbeitung hängen von den eingesetzten Edukten ab. Die Löslichkeitsunterschiede zwischen den beiden Dodecylisomaltaminisomeren einerseits und dem Isomerengemisch andererseits bedingen unterschiedliche Maßnahmen bei der Aufarbeitung. In Abschnitt 8.5 sind die unterschiedlichen Herstellungsmethoden der Synthese dieser Isomeren ausführlich behandelt.

### 8.6.1. Aufarbeitung des Produktmusters (Isomerengemisch)

Die Reaktionslösung wurde mit dem Schwarz- und Blauband-Filter (Schleicher & Schuell) von dem Raney-Nickel-Katalysator befreit, die in der Lösung befindlichen Nickelspuren (Nachweismethode: Komplexbildung mit Dimethylglyoxim Reagenz) wurden mit einem selektiven Kationenaustauscher (Levatit TP-207, Fa. Bayer) entfernt. Bei einer Kühlagerung der Lösung bildete sich ein Teil des in der Lösung befindlichen Amins in Form eines Schleiers und konnte durch einfache Filtration entfernt werden.

Die erhaltene Lösung wurde in einem Scheidetrichter mit gleichem Volumen Diethylether extrahiert und die Etherphase zwei weitere Male mit Wasser gewaschen. Die GC-analytischen

Ergebnisse der organischen Phase zeigten, dass diese Fraktion eine nur geringe Menge an wasserlöslichen Komponenten beinhaltet, aber neben aminierten Produkten bis zu 18 % an *n*-Dodecylamin. Die das Produkt enthaltende Etherphase wurde anschließend in kleineren Mengen bei 36 °C unter Vakuum vorsichtig eingeengt. Die resultierende schaumige Masse wurde im Gefriertrockner bis zum Feststoff getrocknet und enthielt neben dem gewünschten Produkt noch *n*-Do-decylamin (Tabelle 5-19).

Der Versuch, aus dem Feststoffprodukt das Amin mit der Soxhlet-Extraktion zu entfernen, zeigte sich unwirksam. Um eine Feststoffextraktion durchzuführen wurde das schaumige Produkt zu Pulver gemörsert und mit Diethylether in einer Destillationsapparatur einer Fest-Flüssig-Extraktion unterzogen. Das erhaltene Produkt wurde anschließend im Gefriertrockner zu einem leicht gelben Pulver getrocknet. Die GC-analytischen Ergebnisse zeigen einen Amingehalt von unter 1 %. Die Ergebnisse sind im Abschnitt „Ergebnisse und Diskussion“ (5.9.1) aufgeführt.

### **8.6.2. Aufarbeitung des Produkts aus DIA-1 Synthese**

Nach der Reaktion (Abschnitt 8.5.4) wurde die Produktlösung durch Abfiltrieren mit Schwarz- und Blauband-Filter (Schleicher & Schuell) vom Katalysator befreit. Um eine klare und von Aktivkohlepartikeln befreite Lösung zu erhalten, musste die Lösung weitere zwei Male wiederholt abfiltriert werden. Das klare Filtrat wurde in einen Scheidetrichter eingeführt und mit Diethylether gleichen Volumens aufeinander folgend zweimal extrahiert. Das Amin wurde damit in die Etherphase überführt und die wasserlöslichen Verbindungen zusammen mit dem gewünschten Produkt in der wässrigen Phase zurückgehalten.

Das in der wässrigen Phase vorliegende Hauptprodukt, neben Zucker und Zuckeralkoholen, sollte von diesen Nebenprodukten befreit werden. Ein optimaler Weg, das Aminprodukt von Zucker bzw. Zuckeralkoholen zu befreien, wäre eine säulenchromatographische Trennung mit einem kationischen Ionenaustauscher. Aber auf Grund der nicht störenden Eigenschaften dieser Verbindungen im Produktmuster wurde diese Trennung nicht durchgeführt. Die Produktmischung wurde mittels eines Rotationsverdampfers vorsichtig eingeengt, um es schließlich im Gefriertrockner zu einem Feststoff werden zu lassen. Dieses Produkt enthielt einen Anteil von etwa 20 % Isomalt.

### 8.6.3. Aufarbeitung des Produkts aus Isomaltamin-2 Synthese

Die Reaktionslösung aus Isomaltulose und Hydrazin enthielt Nickelspuren und roch stark nach Ammoniak. Die Lösung wurde am Rotationsverdampfer bei 30-35 °C Badtemperatur vom Ammoniak befreit. Die Nickelspuren wurden mit Dimethyglyoxim als Nickelkomplex ausgefällt und anschließend durch Filtration entfernt. Die erhaltene Lösung wurde in einem Rotationsverdampfer bei 30 °C eingengt. Beim Einrotieren wurde ein beigefarbener schaumartiger Feststoff, der sich beim Trocknen aufblähte, erhalten. Dieser Schaum wurde gefriergetrocknet und zu Pulver gemörsert. Das Pulver enthielt Isomaltamin-2 in 92 % Reinheit.

### 8.6.4. Aufarbeitung des Produkts aus DIA-2 Synthese

Die Filtration und Entfernung von Katalysatorpartikeln aus der Reaktionslösung erfolgte wie in Abschnitt 8.6.1 beschrieben. Das klare Filtrat wurde in einen Scheidetrichter gegeben und mit Diethylether extrahiert. Das nicht umgesetzte Isomaltamin-2 bzw. die weiteren Spuren von Zucker wurden damit in die wässrige Phase überführt. Die Etherphase wurde weitere zwei Mal mit Wasser ausgeschüttelt. Die Etherphase enthielt neben dem Hauptprodukt DIA-2 den nicht umgesetzten Dodecylaldehyd und das Hydrierprodukt Dodecanol.

Die Trennung von DIA-2 von Aldehyd und Alkohol wurde durch eine säulenchromatographische Trennungsmethode durchgeführt. Weil die etherische Lösung für die Säulenchromatographie ungeeignet war, wurde zuerst die Etherphase durch Zugabe von 2-Propanol und durch anschließende Destillation in eine Isopropanolphase überführt. Die erhaltene propanolische Lösung wurde in die Kationenaustauschersäule gegeben (Betthöhe: ca. 100 cm, Breite 10 Volumen 10 L, cm, Fa. VWR, Darmstadt) und eluiert.

Aufgabe der Produktlösung auf Ionenaustauschersäule (DOWEX HCR-S [E]  $\text{NH}_4^+$ -Form).

1. Vorlauf (Dodecylaldehyd und Dodecanol): eluiert mit dreifachem Bettvolumen Wasser/2-Propanol (1/1)
2. Hauptprodukt: eluiert mit etwa dreifachem Bettvolumen von Wasser/2-Propanol mit 10 Vol.%  $\text{NH}_3$ .

Aus der Hauptfraktion wurde das Lösungsmittel 2-Propanol bei 40 °C und unter Vakuum langsam abdestilliert. Die sirupartige hellbraune Lösung wurde im Gefriertrockner getrocknet.

## 8.7. Ergebnisse von GC/MS und NMR-Untersuchungen

### 8.7.1. Ergebnisse der GC/MS-Untersuchungen

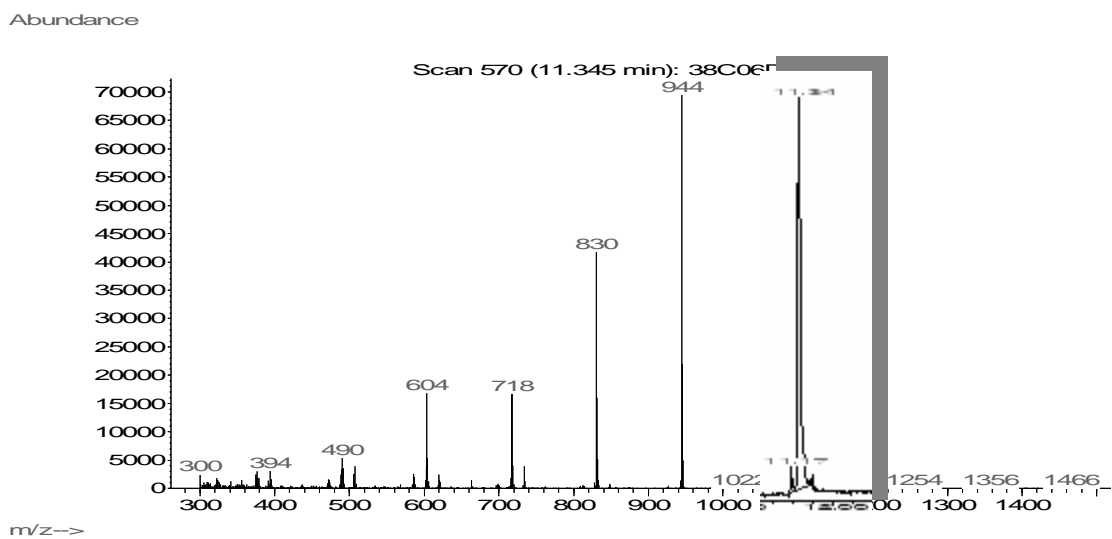


Abb. 8-3: Massenspektrum vom DGA Acetylderivat.

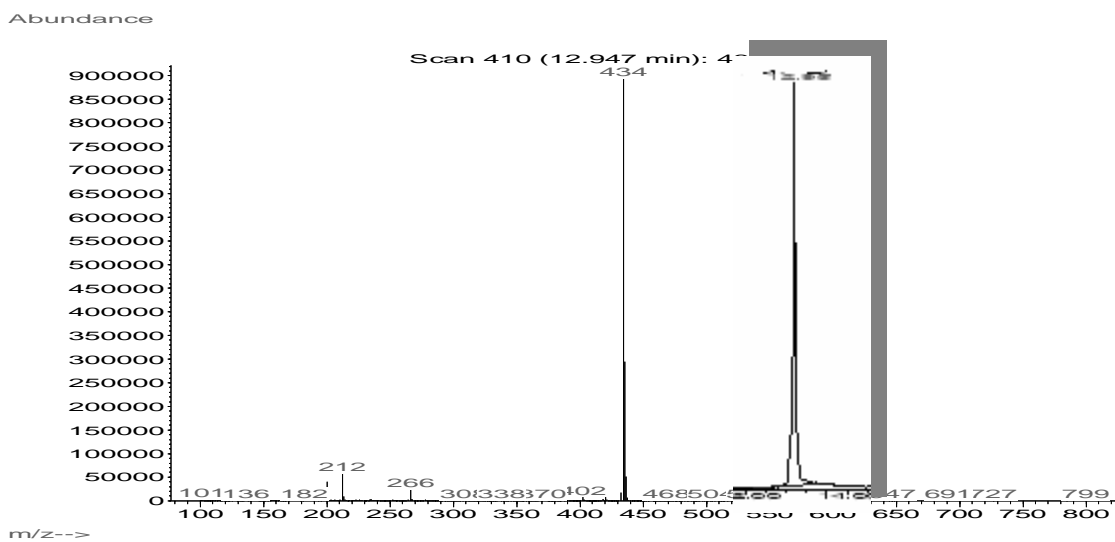


Abb. 8-4: Massenspektrum vom DGA Methylderivat.

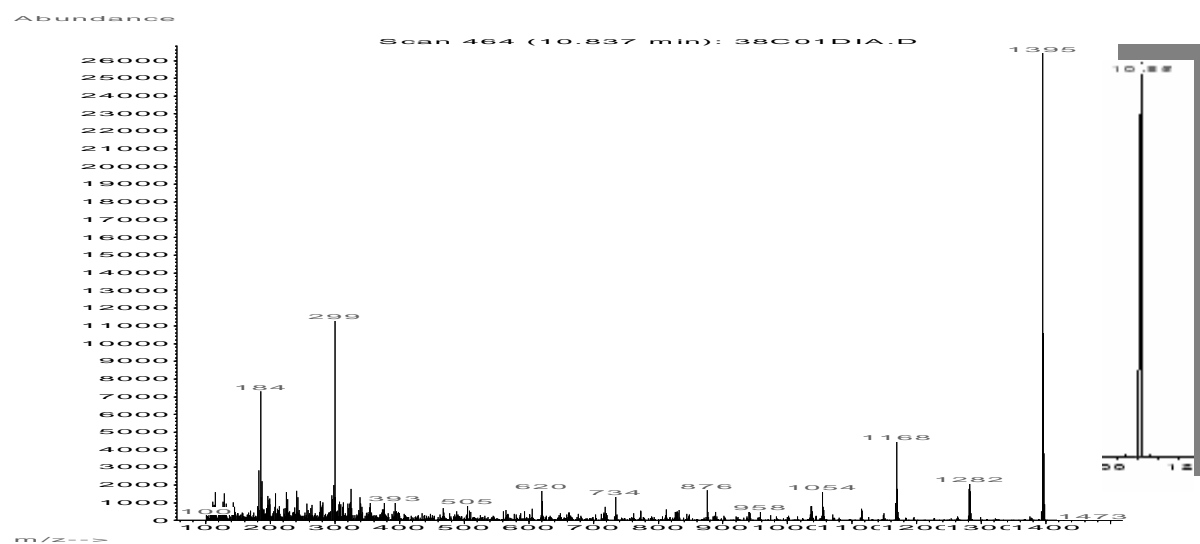


Abb. 8-5: Massenspektrum vom DIA-1 Acetylderivat.

### 8.7.2. Ergebnisse der NMR-Spektroskopischen Untersuchungen

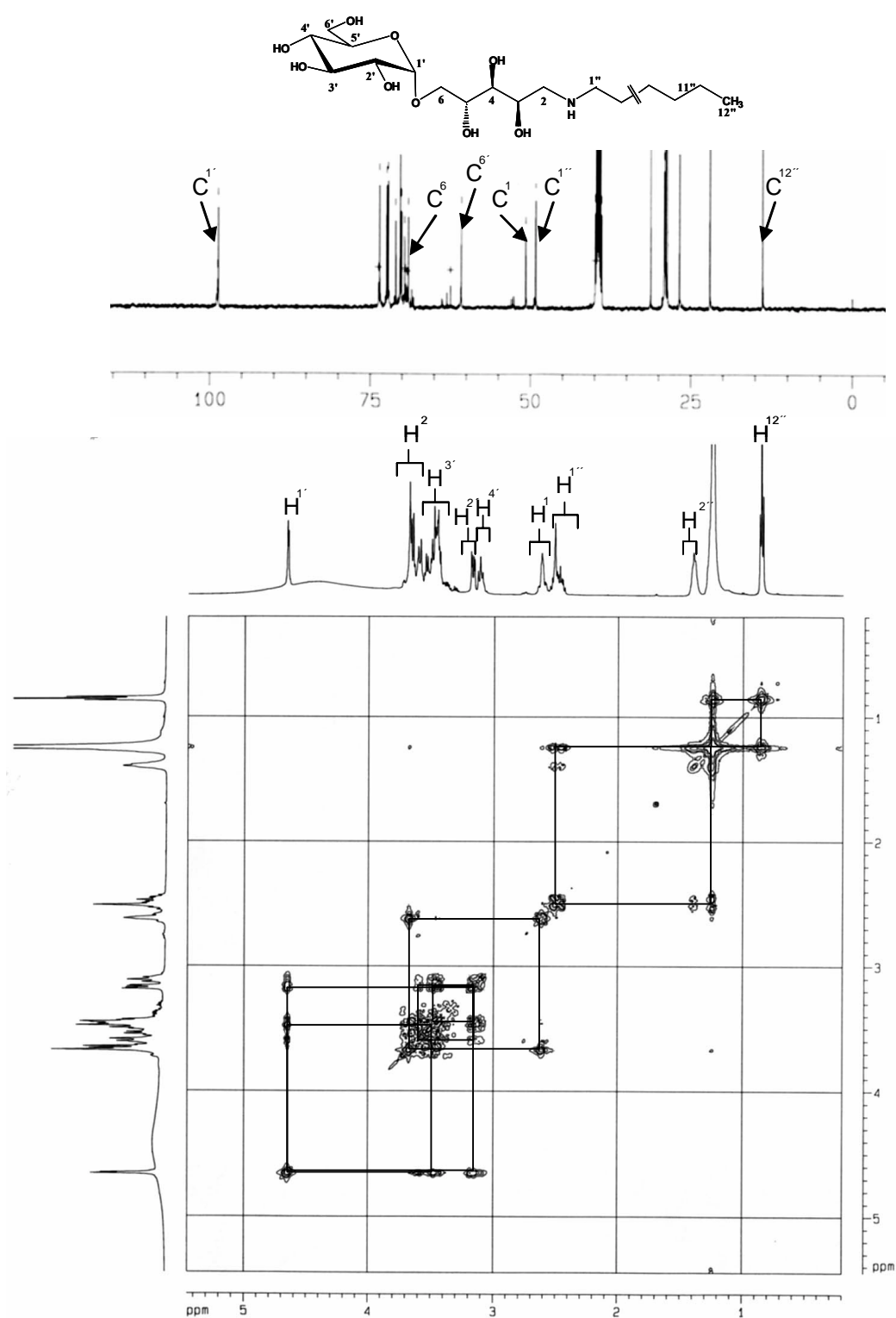
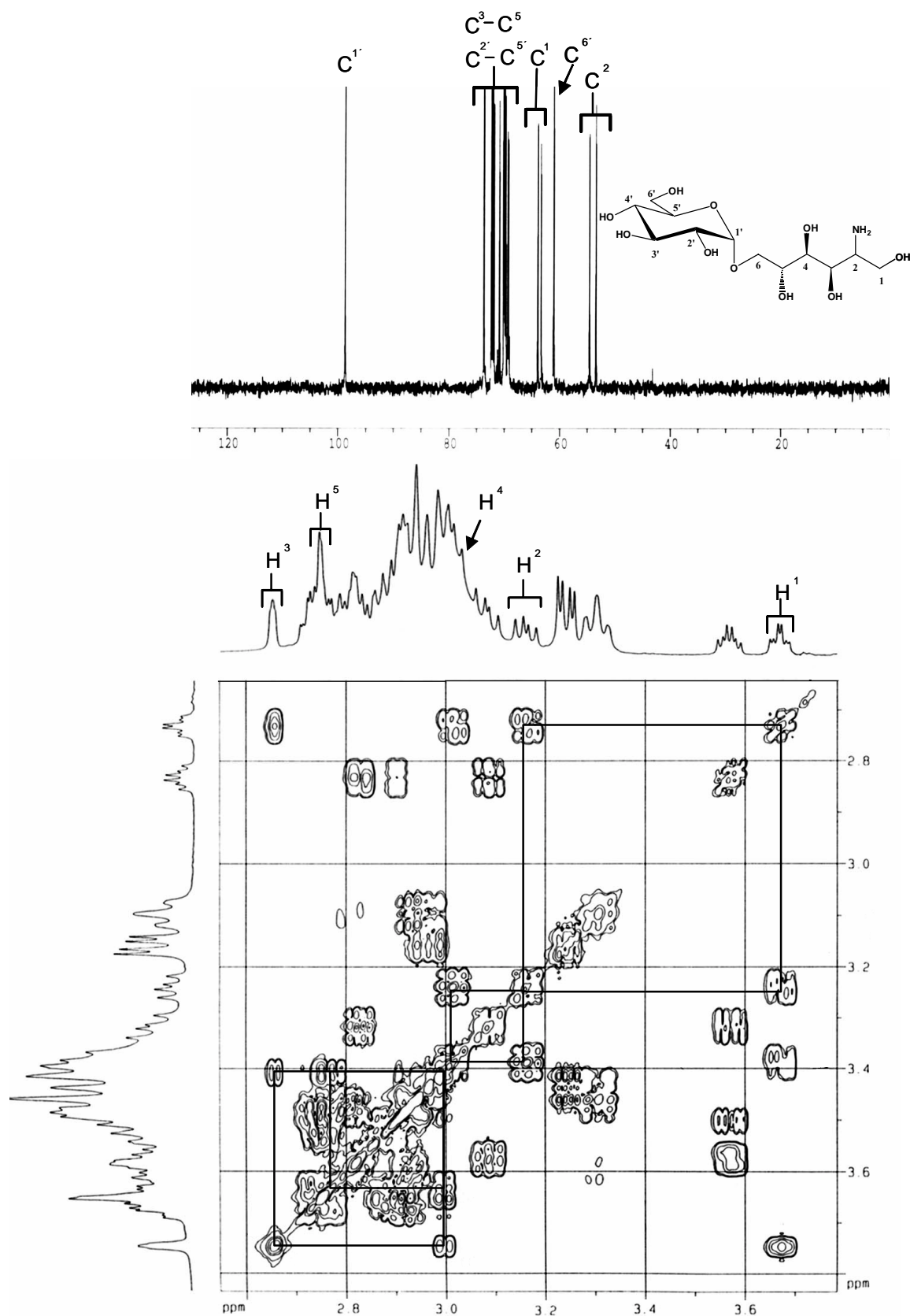
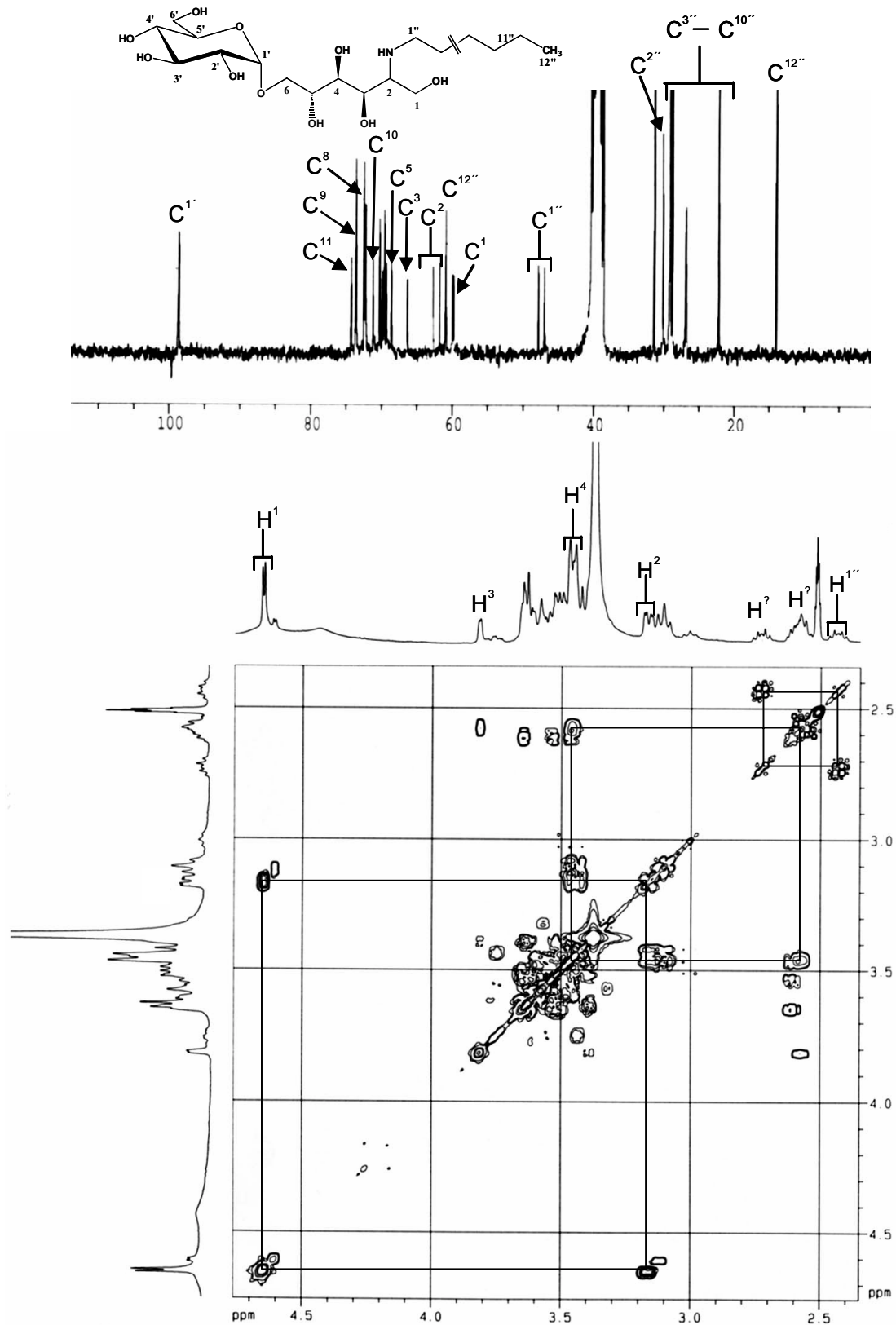


Abb. 8-6: NMR Aufnahmen: DEPT und H/H-HSQC (2D) vom DIA-1.

( $^1\text{H}$ : 400 MHz,  $^{13}\text{C}$ : 100 MHz, DMSO)

Abb. 8-7: NMR Aufnahmen: DEPT und  $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -HSQC (2D) vom Isomaltamin-2.( $^1\text{H}$ : 400 MHz,  $^{13}\text{C}$ : 100 MHz, DMSO)

Abb. 8-8: NMR Aufnahmen: DEPT und  $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -HSQC (2D) vom DIA-2.(1H: 400 MHz,  $^{13}\text{C}$ : 100 MHz, DMSO)



## 8.8. Oberflächenspannung-Untersuchungen

Für die Messungen der Oberflächenspannung wurde ein Tensiometer K12 der Fa. Krüss GmbH verwendet. Das automatische, prozessgesteuerte Tensiometer K12 besteht aus einer Messeinheit und dem Bedienmodul (Steuereinheit). In Kombination mit dem Softwarepaket und einem PC wird die vollständige Übertragung und Auswertung der gemessenen Oberflächenspannungsdaten ermöglicht. Zur Gewährleistung der Messdaten wurde die Messeinheit alle zwei Wochen kalibriert. Zur weiteren Überprüfung des Messgerätes (Bestimmung der Oberflächenspannung) wurde als Standard neben dem Reinstwasser, das aus einem Milli-Q-Gradient der Ultrareinstwassersystem-Anlage gewonnen wurde, noch zusätzlich Ethylenglykol verwendet.

Die Messungen am Tensiometer K12 erfolgten unter Einhaltung des größtmöglichen Reinheitsgebots. Neben der Verwendung eines speziellen Wassers war es notwendig, alle Gefäße fett- und staubfrei zu halten, da geringste Spuren an Verunreinigung die Messergebnisse deutlich verfälschen. Zur Gewährleistung der Messergebnisse wurden alle wässrigen Lösungen mehrmals hergestellt und mehrfach gemessen. Die Temperatur der Lösungen betrug bei allen Messungen 25 °C.

Die Messungen der Oberflächenspannung wurden nach der Plattenmethode von Wilhelmy durchgeführt. Für die Messung der Oberflächenspannung wurden letztlich folgende Messparameter festgelegt:

Oberflächendetektion / Geschwindigkeit:	4 mm / min
Empfindlichkeit / Oberflächendetektion:	0,01 g
Eintauchtiefe:	3 mm
Messwerte:	180
Maximale Messzeit:	1800 sec.
Abbruchbedingungen:	
Werte im Mittel:	5

Zur Gewährleistung einer möglichst maximalen Gleichgewichtseinstellung wurde die Messzeit auf maximal 30 min. festgelegt. Vorwegzuschicken bleibt, dass bei den meisten Messwerten eine Standardabweichung von 0 mN/m gemessen wurde.

Tab. 8-3: Oberflächenspannungsmessungen von 0,1 %-ige Lösungen von DIA-1.

Messung	pH-Wert	MW / mN/m	Messwerte der OFS / mN / m			
1	9,0	30,84	30,64	31,03	-	-
2	9,0	31,86	31,97	31,96	31,64	31,88

Tab. 8-4: Oberflächenspannungsmessungen von 0,05 %-ige Lösungen von DIA-1.

Messung	pH-Wert	Messwerte der OFS / mN / m			
1	8,8	28,1	29,62	28,11	28,25
2	8,6	28,76	25,79	25,37	25,81
3	8,7	34,37	35,86	35,62	35,96
4	8,1	30,54	31,25	34,71	28,59
5	9*	29,76	33,10	30,09	-
6	9*	30,15	32,54	33,18	34,76

\*: mit 3%-iger NaOH auf pH = 9 eingestellt

Tab. 8-5: Oberflächenspannungsmessungen von 0,01 %-ige Lösungen von DIA-1.

Messung	pH-Wert	Messwerte der OFS / mN / m			
1	7,6	44,35	45,67	43,25	44,52
2	7,6	35,73	29,46	26,49	26,18
3	7,4	39,37	43,01	41,71	39,54
4	7,4	29,66	27,54	25,57	27,90
5	7,4	37,28	41,52	36,69	27,08
6	7,4	41,15	42,73	43,21	40,78
7	7,5	44,27	43,75	37,10	35,70

Tab. 8-6: Oberflächenspannungsmessungen von 0,05 %-ige Lösungen von DIA-2.

Messung	pH-Wert	Messwerte der OFS / mN / m			
1	9,1	31,76	31,03	31,52	34,25
2	9,0	32,88	33,25	33,37	34,10

## 8.9. Mikrobielle Untersuchungen

Neun verschiedene Mikroorganismen (Gram-positive, Gram-negative und eine Hefe) wurden so auf Agarplatten aufgestrichen, dass sie nach Inkubation über Nacht zu einem geschlossenen Rasen heranwuchsen. Anschließend wurden als Positivkontrolle Filterplättchen, welche zuvor mit Ampicillin (10 µg) bzw. Penicillin (10 units) versehen worden waren, auf die Agaroberfläche gelegt. Diese wurden zusammen mit den zuvor ausplattierten Mikroorganismen über Nacht bebrütet. Daneben wurden Filterplättchen 500 µg Dodecylisomaltamin-1 bzw. als Kontrolle solche mit 5 µg Dodecylamin (als Anteil des Dodecylisomaltamins) auf die Agaroberfläche gelegt. Der Test beruht darauf, dass das potentielle antimikrobielle Agens in die Agarplatte eindiffundiert und an dieser Stelle, abhängig von der Aktivität, einen Hemmhof hinterlässt<sup>18</sup> (Tabelle 8-7).

Tab. 8-7: Hemmhofauswertung\* für DIA-1 Probe nach 18 h Bebrütungszeit /mm.

Stamm	Ampicillin 10 µg	Penicillin 10 U	DA 5 µg	DIA 500 µg
E. coli DSM 787	4,6	0,6	2,5	2,3
Enterobacter cloacae DSM 30054	0	0	2,0	3,6
Staphylococcus aureus DSM 346	10,3	8,3	5,0	7,3
Bacillus subtilis DSM 3256	10,0	10,3	3,0	7,0
Bacillus cereus DSM 3256	2,3	1,7	2,2	4,0
Bacillus cereus ATCC 2	1,0	1,0	1,5	4,0

<sup>18</sup>: Bei den Hemmhofdurchmessern handelt es sich um Mittelwerte [mm] aus dreifachen Untersuchungen.

Pseudomonas aeruginosa DSM 1117	0	2,7	0	2,2
Lactobacillus casei DSM 20011	>15	> 15	4,0	5,5
Saccharomyces cerevisiae*	0	0	1,2	2,0

\*: Hemmhofdurchmesser bei Einsatz von 10 µg Nystatin: 9,3 mm.

Eine ähnliche Untersuchung mit der Probe Dodecylisomaltamin-2 mit sechs Gram positiven, Gram negativen und einem Hefe-Stamm durchgeführt. Die Ergebnisse sind der Tabelle 8-8 zu entnehmen.

Tab. 8-8: Hemmhofauswertung\* für DIA-1 Probe nach 18 h Bebrütungszeit [mm].

Stamm	Ampicillin 10µg	Penicillin 10U**	Nystatin*** 100U	DA 5µg	DIA-2 500µg
E. coli DSM 787	5,2	3,5	0	0,8	0,8
Saccharomyces cerevisiae Linco	0	0	7,8	0	0
Enterobacter cloacae DSM 30054	0	0	0	1	1,4
Staphylococcus aureus DSM 346	8,6	7,4	0	2	2,4
Bacillus subtilis DSM 3256	7,1	7,2	0,5	1,7	3,6
Pseudomonas aeruginosa DSM 1117	0	0	0	0	1,7
Lactobacillus casei * DSM 20011	n.n	n.n	n.n	n.n	n.n
Bacillus cereus ATCC	1,8	1,4	0	0	2,1

\*: Lactobacillus casei Auswertung nach 48 h, jeweils 3-fach Bestimmung; (Stamm nicht angewachsen).

\*\* : Enzymologische Einheit für Penicilin.

\*\*\*: Bei Nystatin konnte nur 1 Plättchen pro Stamm verwendet werden.

## Literaturverzeichnis

- [1] H. Zoebelein, *Chem. in unserer Z.* **1992**, 26, 27-34.
- [2] *Nachwachsende Rohstoffe - Perspektiven für die Chemie*, M. Eggersdorfer, S. Warwel, G. Wulff (Hrsg.), 1. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim **1993**.
- [3] G. Hauthal, *Nachrichten Chem. Tech. Lab.* **1992**, 40, 996-1004.
- [4] F. Müller in: *Cellulose*, Schriftenreihe des Fonds der Chemischen Industrie-Heft 24, VCI, Frankfurt, **1984**, 45-57.
- [5] M. Schwuger, R. Piörr, *Tenside Surf. Det.* **1987**, 24, 70-85.
- [6] H. Baumgart, A. Schlarb in: *Symposium Nachwachsende Rohstoffe - Perspektiven für die Chemie* (BML, Hrsg.), 1. Aufl., Landwirtschaftsverlag GmbH, Münster **1993**, S. 313-330.
- [7] C. Busch, W. Backe in: *Symposium Nachwachsende Rohstoffe - Perspektiven für die Chemie* (BML, Hrsg.), 1. Aufl., Landwirtschaftsverlag GmbH, Münster **1993**, S. 249-273.
- [8] G. Röbbelen, in: *Nachwachsende Rohstoffe - Perspektiven für die Chemie*, M. Eggersdorfer, S. Warwel, G. Wulff (Hrsg.), 1. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim **1993**, S. 1-20.
- [9] K. Balser in: *Cellulose*, Schriftenreihe des Fonds der Chemischen Industrie-Heft 24, VCI, Frankfurt, **1984**, 59-70.
- [10] H. Koch, H. Röper, *Starch/Stärke* **1988**, 40, 121-131.
- [11] C. Bertram, *Zuckerind.* **1993**, 118, 880-885.
- [12] Bericht des US-Landwirtschaftsministeriums (USDA), in: *Zuckerind.*, **1996**, 121, 274.
- [13] E. Reinefeld, *Zuckerind.* **1987**, 112, 1049-1056.
- [14] E. Lickl, *Lebensm. Biotechnol.* **1991**, 123-125.
- [15] Koch, R. Beck, H. Röper, *Starch/Stärke* **1993**, 45, 2-7.
- [16] H. Röper, H. Koch, *Starch/Stärke* **1988**, 40, 453-464.
- [17] L. Hough in: *Carbohydrates as Organic Raw Materials* (F. W. Lichtenthaler, Hrsg.), 1. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim **1991**, S. 33-55.
- [18] N. B. Desai, N. Lowicki, *Parfüm. Kosmet.* **1983**, 64, 463-466.
- [19] H. Manneck, *Seifen, Fette, Öle, Wachse*, **1962**, 88, 133-136.
- [20] H. Schieweck, M. Munir, K. M. Rapp, B. Schneider, M. Vogel in: *Carbohydrates as Organic Raw Materials* (F. W. Lichtenthaler, Hrsg.), 1. Aufl., VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim **1991**, S. 57-94.
- [21] F. W. Lichtenthaler, *Nachr. Chem. Tech. Lab.*, **1990**, 38, 860.

- [22] J. Feldmann, H. Koch in: *Stärke*, Schriftenreihe des Fonds der Chemischen Industrie-Heft 25, VCI, Frankfurt, **1984**, 49-59.
- [23] G. Graefe, *Stärke*, **1969**, 21, 183-192.
- [24] R. Weidenhagen, S. Lorenz, *Angw. Chem.* **1957**, 69, 641.
- [25] R. Weidenhagen, S. Lorenz, *Z. Zuckerin.* **1957**, 7, 533-534.
- [26] M. Munir (Süddeutsche Zucker AG, Mannheim), *EP 49742*, **1981**.
- [27] M. Kunz in: *Carbohydrates as Organic Raw Materials II*, Ed.: G. Descotes, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, **1993**, 183-196.
- [28] J. Klein, D. Herzog, A. Haji Begli, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1985**, 6, 675-678.
- [29] J. Klein, A. Haji Begli, S. Engelke, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1989**, 10, 629-636.
- [30] M. Schüttenhelm, *Dissertation TU Braunschweig*, Braunschweig, **1994**.
- [31] M. Kunz, G. Lutz, M. Schüttenhelm, J. Kowalczyk (Süddeutsche Zucker AG, Mannheim), *EP 0618 216 A1*, **1994**.
- [32] B. Fabry, *Chem. in unserer Z.*, **1991**, 4, 214-222.
- [33] F. Schambil, S. Paasch und M. J. Schwuger, *Seifen Öle Fette Wachse*, **1988**, 114, 295.
- [34] L. Marko, J. Bakos., *J. Organomet. Chem.* **1974**, 81, 411-414.
- [35] R. U. Lemieux: Amino Alcohols, *US 2.830.983*, **1958**, CA. **1959**, 52, 14668.
- [36] R. B. Flint, P. L. Salzberg: Process for producing Glucamines and related Products, *US 2.016.962*, **1932**, CA. **1935**, 8007.
- [37] M. Friefelder, *Catalytic Hydrogenation in Organic Synthesis-Procedures and Commentary*, John Wiley Sons, Inc., New York **1978**.
- [38] M. Friefelder, *Practical Catalytic Hydrogenation*, John Wiley Sons, Inc., New York **1971**.
- [39] *Organikum*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 16. Aufl., **1986**, 433.
- [40] A. Streitweiser, C. H. Heathcock, *Organische Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim, 2. Aufl., **1994**, 757.
- [41] K. P. C. Vollhardt, *Organische Chemie*, VCH Verlag, Weinheim, 1. Aufl., (1.Nachdruck) **1990**, 983-984.
- [42] R. L. Augustine, *Catalytic Hydrogenation*, Marcel Dekker, New York, **1965**.
- [43] T. Mallat, A. Baiker in: *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Ed.: G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, **1997**, Vol. 5, 2334-2348.
- [44] *Ullmanns Encykl. Tech. Chem.*, 4. Aufl., Band 13, **1974**, S. 141.

- [45] F. J. Bröcker in: *Ullmanns Encykl. Tech. Chem.*, 4. Aufl., *Band 13*, **1974**, S. 141.
- [46] B. J. Cornils, P. Ruprecht, W. Konkol (Ruh Chemie, Oberhausen) EP 2624638, 1977.
- [47] P. Sykes, *Reaktionsmechanismen der Organischen Chemie*, 9 Aufl., VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim **1988**, 255-257.
- [48] S. Rieger, *Dissertation TU Braunschweig*, Braunschweig, **1992**.
- [49] *Organikum*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 16. Aufl., **1986**, 384-390.
- [50] T. Lowry, K. Richardson, *Mechanismen und Theorie in der Organischen Chemie*, 1. Aufl., VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, **1980**.
- [51] L. F. Fieser, M. Fieser, *Organische Chemie*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, **1965**.
- [52] W. S. Emerson, R. Adams, *Organic Reactions, Vol. 4*, John Wiley Sons, New York, **1948**, 175-255.
- [53] P. N. Rylander, *Catalytic Hydrogenation over Platinum Metals*, Academic Press, New York, **1967**.
- [54] H. Pines, *Adv. Catal.* **1968**, 35, 323-373.
- [55] P. N. Rylander, *Hydrogenation Methods*, Academic Press, New York, **1985**.
- [56] P. N. Rylander, *Hydrogenation Methods*, Academic Press, Bench Top Edition, New York, **1990**.
- [57] J. H. Billman, A. C. Diesing, *J. Org. Chem.* **1956**, 22, 1068-1070.
- [58] J. Green in: *The Carbohydrates*, (W. Pigman, D. Horton, Hrsg.), 2. Aufl., Bd. IB. Kap. 22 Academic Press, New York, **1972**, S. 989-1011.
- [59] C. F. Lane, *Synthesis*, **1975**, Vol., 135, 135-136.
- [60] H. Seitz, F. J. Hanauer, A. Gallas, F. Weinelt, (Clariant GmbH, Frankfurt) EP 1035 107, **2001**.
- [61] R. Leuckart, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1885**, 18, 2341.
- [62] M. L. Moore, *Org. Reactions*, **1949**, 5, 301-330.
- [63] Sonderdruck 5263, *Tenside Detergents*, **1988**, 86-107.
- [64] J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 3 rd. Edition, John Wiley & Sons, New York **1985**.
- [65] Autorenkollektiv, *Organikum*, 18 Aufl., Deutscher Verlag der Wissenschaft, Berlin, **1990**.
- [66] R. Cartarius, T. Crause, H. Vogel, *Eng. Life. Sci.*, **2002**, 2, 2.
- [67] T. Krause, *Dissertation TU Darmstadt*, Darmstadt, **1999**.
- [68] M. E. Fakely, F. King, *Solid Supports and Catalysts in Organic Synthesis*, Ed.: K. Smith, Ellis Horwood, New York, **1992**, 275-287.

- [69] R. Adams, R. L. Shriner, *J. Am. Chem. Soc.*, **1923**, *45*, 2127.
- [70] W. Wayne, H. Adkins, *J. Am. Chem. Soc.*, **1940**, *62*, 3314-3316.
- [71] F. Kagen, M. A. Rebenstorf, R. V. Heinzelman, *J. Am. Cem. Soc.*, **1957**, *79*, 3541-3544.
- [72] E. Mitts, R. M. Hixon, *J. Am. Chem. Soc.*, **1944**, *66*, 483-486.
- [73] F. W. Holly, E. W. Peel, R. Mozingo, K. Folkers, *J. Am. Chem. Soc.*, **1950**, *72*, 5416.
- [74] J. W. Long, G. N. Bollenback, *Methods Carbohydr. Chem.*, **1962**, *2*, 79-83.
- [75] H. Möller, R. Osberghaus, C. Gloxhuber, S. Braig, (Henkel KGaA, Düsseldorf), *DE 2404070*, **1975**.
- [76] W. Roth, W. Pigman, I. Danishefsky, *Tetrahedron*, **1964**, *20*, 1675-1677.
- [77] J. Kowalczyk: *Diplomarbeit TU Braunschweig*, Braunschweig, **1988**.
- [78] R. Cartarius, *Dissertation TU Darmstadt*, Darmstadt, **1999**.
- [79] J. Kowalczyk: *Dissertation TU Braunschweig*, Braunschweig, **1990**.
- [80] W. Kiel, (Bayer Ag, Leverkusen) *D/OS 199 29 345*, **2002**.
- [81] H. El Khadem, *Carbohydrate Chemistry*, Academic Press, San Diego, 1. Aufl., **1988**.
- [82] K. Heyns, H. Paulsen, R. Eichstedt, M. Rolle, *Chem. Ber.* **1957**, *90*, 2039-2049.
- [83] P. Collins, R. Ferrier, *Monosaccharides*, John Wiley & Sons, New York, **1996**.
- [84] H. Paulsen, K. -W. Pflughaupt in: *The Carbohydrates*, Ed., W. Pigman, D. Horton, Academic Press, 2 nd. Edition, Vol. IB, **1980**, 881-927.
- [85] L. Guderjahn, M. Kunz, M. Schüttenhelm, *Tenside Surf. Det.*, **1994**, *31*, 1-5.
- [86] M. Schüttenhelm, *Diplomarbeit TU Braunschweig*, Braunschweig, **1991**.
- [87] H. Röger, H. Puke, M. Kunz, *Zuckerind.*, **1990**, *115*, 174-181.
- [88] G. de Witt, A. P. G. Kieboom, H. van Bakkum, *Carbohydr. Res.*, **1979**, *74*, 157-175.
- [89] J. M. de Bruijn, A. P. G. Kieboom, H. van Bakkum, *Sugar Techn. Rev.*, **1986**, *13*, 21-52.
- [90] W. Pigman, E. Anet in: *The Carbohydrates*, Ed.: W. Pigman, D. Horton, Academic Press, 2 nd. Edition, Vol. IA, **1972**.
- [91] P. Calle, A. Sanchez, C. Siero, *Carbohydr. Res.*, **1992**, *210*, 19-27.
- [92] J. C. Speck, *Advan. Carbohydr. Chem.*, **1958**, *13*, 63-103.
- [93] L. Guderjahn: *Dissertation TU Braunschweig*, Braunschweig, **1995**.
- [94] K. Heyns, W. Koch, *Z. Naturforsch.*, **1952**, *7b*, 486-488.
- [95] H. Keyns, K.-H. Meinecke, *Chem. Ber.*, **1953**, *11*, 1453-1462.
- [96] H. Dorn, H. Welfle, R. Liebig, *Chem. Ber.*, **1966**, *99*, 812-822.
- [97] F. Micheel, G. Hagemann, *Chem. Ber.*, **1960**, *93*, 2381-2383.
- [98] L. C. Maillard, *C. R. Acad. Sci.*, **1912**, *154*, 66; **1912**, *155*, 1554.
- [99] M. Angrick, D. Rewicki, *Chem. in unserer Z.*, **1980**, *14*, 149-157.



- [100] H. G. Maier, *Chem. in unserer Z.*, **1984**, *18*, 17-23.
- [101] J. Klein, W. Behrens, M. Kunz (Süddeutsche Zucker AG, Mannheim), *DE 3625931 C2* **1988**.
- [102] P. Sabatier, J. B. Senderens, *Compt. Rend.* **1897**, *124*, 1358.
- [103] P. N. Rylander, in: *Ullmanns Encykl. Tech. Chem.*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 5. Aufl., Vol. A13, **1986**, 487-495.
- [104] G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Vol. 1, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, **1977**.
- [105] H. Kluksdahl, Chevron Research company, US Patent 3 415 737, **1968**.
- [106] J. Hagen, *Technische Katalyse*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, **1996**.
- [107] C. R. Landis, J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, *109*, 1746-1754.
- [108] G. C. Bond, *Homogeneous Catalysis-Principles and Applications*, Clarendon Press, Oxford, **1987**.
- [109] V. I. Tararov, R. Kadyrov, T. H. Riermeier, J. Holz, A. Börner, *Tetrahedron: Asymmetry*, **1999**, *10*, 4009-4015.
- [110] I. V. Tararov, R. Kadyrov, T. H. Riermeier, J. Holz, A. Börner, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 2351-2355.
- [111] J. A. Diaz-Aunon, M. C. Roman-Martinez, C. Salinas-Martinez de Lecea, P. C. Argente, in: *Studies on Surface Sciences and Catalysis*, Vol. 130 D, Edition: A. Corma, F. V. Melo, S. Mendioroz and J. L. G. Fierro, Elsevier, Amsterdam, **2000**, p.2075
- [112] J. A. Diaz-Aunon, M. C. Roman-Martinez, C. Salinas-Martinez de Lecea, P. C. Argente, E. A. Cagnola, D. A. Liprandi and M. E. Quiroga. *J. Mol. Catal.*, **2000**, *153*, 243-256.
- [113] E. Klemm, B. Amon, H. Riedlingshofer, E. Dietrich, G. Emig, *Chem. Eng. Sci.*, **2001**, *56*, 1347-1353.
- [114] J. A. Menendez, L. R. Radovic, B. Xia, J. Phillips, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 17243.
- [115] A. Frahm, *Methoden Org. Chem.* (Houben-Weyl) 4 th. Edition, **1980**, Vol. IV/1c, Part I, 411.
- [116] Y. Ogata, A. Kawasaki in: *The Chemistry of the Carbonyl Group*, Edition: J. Zabicky, **1970**, Vol. 2, Chapter 1.
- [117] M. Raney, *US-Pat.* *1 563 587*, **1925**
- [118] J. Tröger, G. Vollheim, *Chem. Z.*, **1975**, *11*, 446-452.
- [119] T. Tacke, I. Beul, C. Rehren, P. Panster, H. Buchold, *Chem. Ind.*, 2001, *82*, 91-102.

- [120] M. Gurrath, T. Kuretzky, H. P. Boehm, L. B. Okhlopkova, A. Lisitsyn, *Carbon*, **2000**, 38, 1241-1255.
- [121] P. Albers, R. Burmeister, K. Seibold, G. Prescher, S. F. Parker, D. K. Ross, *J. Catal.*, **1999**, 181, 145-154.
- [122] T. A. Kainulainen, M. K. Niemelä, A. Krause, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1997**, 122, 39.
- [123] D. J. Suh, T.-J. Park, S.-K. Ihm, *Carbon*, **1993**, 31(3), 427-435.
- [124] G. R. Heal, L. L. Kayula, *Carbon*, **1988**, 26(6), 815-223.
- [125] P. Claus, H. Berndt, *Chem. Ing. Tech.*, **1995**, 10, 1332-1337.
- [126] J. L. Bland, *US-Pat. 3 876 557*, **1975**.
- [127] S. Galvagno, A. Donato, G. Neri, R. Pietropaolo, C. Milone in: *Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals III*, Edition: M. Guisnet, Elsevier Science Publishers B. V. **1993**.
- [128] S. Galvagno, A. Donato, G. Neri, R. Pietropaolo, D. Pietropaolo, *J. Mol. Catal.*, **1989** 49, 223-232.
- [129] G. Hanrong, R. J. Angelici, *J. Mol. Catal.*, **1999** 145, 83-94.
- [130] T. Cheung, M. Johnson (Philips Petroleum Company, Bartelsville, USA) *WO 02/160 32 A1*, **2002**.
- [131] M. Bankmann, B. Despreyroux, H. Krause, J. Ohmer, R. Brand, in: *New Frontiers in Catalysis*, Edition: I. Guzzi, **1993**, Elsevier Science Publishers, 1781-1784.
- [132] P. Mériaudeau, O. H. Elestad, M. Dufaux, C. Naccache, *J. Catal.*, 1982, 75, 243-250.
- [133] J. Cunningham, G. Sayyed, *Nouveau Journal De Chemie*, **1984**, Vol. 8, 469-474.
- [134] A. Mills, G. Porter, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **1982**, 78, 3659.
- [135] T. J. Lee, Y. G. Kim, in: *Pros. 3 rd. PAC. Chem. Eng. Cong.*, **1983**. Vol. 2.
- [136] S. J. Tauster, S.C. Fung, *J. Catal.*, **1978**, 55, 29.
- [137] D. E. Resasco, R. J. Fenoglio, M. P. Suarez, J. O. Chechini, *J. Phys. Chem.*, **1986**, 90, 4330-4334.
- [138] R. T. K. Baker, E. B. Prestridge, R. L. Garten, *J. Catal.*, **1979**, 56, 390.
- [139] G. M. Schwab, *Adv. Catal.*, **1978**, 27, 1.
- [140] F. Solymosi, *Catal. Rev.*, **1967**, 1, 233.
- [141] E. C. Akubuiro, X. E. Verykios, T. Ioannides, *Applied Catalysis*, 1989, 46, 297-312.
- [142] E. C. Akubuiro, X. E. Verykios, *J. Phys. Chem. Solids*, **1989**, 50 (1), 17-26.
- [143] T. Kobylinsky, H. Swift, *J. Catal.*, **1972**, 26, 416-426.
- [144] M. Ozawa, K. Mareo, *J. Less. Com. Met.* **1991**, 171, 195-212.
- [145] W. Stichert, F. Schüth (BASF AG, Ludwigshafen) *EP 0849 224 A1*, **1997**.

- [146] B. M. Reddy, K. V. R. Chary, *Polyhydron*, **1986**, Vol. 5, No. ½, 191-194.
- [149] G. Horn, C. D. Frohning, (Hoechst AG, Frankfurt) *D/EU 0335 222*, **1989**.
- [150] K. D. Fritsche, M. Baumann, D. Kobelarz, S. Ludwig, (Degussa AG, Frankfurt), *DE* 100 28 228 A1, **2001**.
- [151] H. O. Mottern, (Standard Oil Dev. Co.; USA), *US-Pat. A-2 684-951*, **1999**.
- [152] H. -O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie, 1. Aufl., Kap.; 3, Thieme-Verlag, Stuttgart 1984, S. 200ff.
- [153] Interne Arbeitsanweisung: *QM-Isomalt*, ZAFS Südzucker AG.
- [154] A. Dell, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.*, **1987**, 45, 19-72.
- [155] K. Blau, G. S. King in: *Handbooks of Derivatives for Chromatography*, Heydon, London Philadelphia Rheine.
- [156] E. Schulte, *Leb. Chem. Gerichtl. Chem.*, **1984**, 42, 8-26.
- [157] H. C. Dietz, *Diplomarbeit TU Darmstadt*, Darmstadt, **1999**.
- [158] A. Abbadi, H. van Bekkum in: *Fine Chemicals Through Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2001**, 380-386.
- [159] R. Fabian, *Diplomarbeit TU Darmstadt*, Darmstadt, **2002**.
- [160] G. W. Roberts in : *Catalysis in Orgnic Synthesis- The influence of Mass and Heat Transfer on the Performance of Hetrogeneous Catalysts in Gas/Liquid/Solid Systems*, Edition: P. N. Rylander, H. Greenfield, Academic Press, New York **1976**, 1-48.
- [161] K. Dialer, A. Löwe in: *Grundzüge der chemischen Reaktionstechnik*, **1986**, (K. Dialer, U. Onken, K. Leschonski, Hersg.), 1. Aufl., Kap. 3, Carl Hanser Verlag, München, S 247.
- [162] J. Sullivan, L. Schewe, *J. Chromatogr. Sci.*, **1977**, 15, 196-197.63.
- [163] H. Schäfer, *Chemiker-Ztg.* **1977**, 101 (7/8), 325.
- [164] W. F. Maier, *Angew. Chem.*, **1989**, 101, 135.
- [165] *Ullmanns Encykl. Tech. Chem.*, 4. Aufl., Band 22, **1974**, S. 454 ff.
- [166] T. Gross, A. M. Seayad, M. Ahmad, M. Beller, *Organic Letters*, **2002**, Vol. 4, No. 12, 2055-2058.
- [167] R. Schröter in: *Neuere Methode der präparativen organischen Chemie*, **1963**, (W. Forest, Hersg.) Band 1, 4. Auflage, Verlag Chemie GmbH. Weinheim, 75-116.
- [168] J. A. Diaz-Aunon, J. Garcia Martinez, M. C. Roman-Martinez, C. Salinas-Martinez de Lecea, *Catalysis Leters*, **2001**, Vol. 76, No. 1-2.
- [169] G. Hanrong, M. C. Roman-Martinez, C. Salinas-Martinez de Lecea, P. C. Argentiere, E. A. Cagnola, D. A. Liprandi and M. E. Quiroga, *J. Mol. Catal.*, **2000**, 153, 243-256.

- [170] M. Campanati, G. Fornasari, A. Vaccari, *Catalysis Today*, **2003**, 77, 299-314.
- [171] J. Hirth, *Dissertation TU Darmstadt*, Darmstadt, **2003**.
- [172] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh in: *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, **1991**, 4. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart.
- [173] M. A. Ecomier, K. L. Wilson, A. F. Lee: *J. Catal.*, **2003**, 215, 57-65.
- [174] H. Hoffmann, W. Ulbricht in: *Die Tenside*, (K. Kosswig, D. Stache, Hrsg.), 1. Aufl., Kap. 1, Carl Hanser Verlag, Munschen 1993, s. 1-98.
- [175] M. J. Rosen, *Journ. Amer. Oil. Chem. Soc.*, **1974**, 51, 461.
- [176] M. Kunz, *Zuckerind*, **1988**, 113 (4), 273.
- [177] H. Kelkenberg, *Tenside Surf. Det.*, **1988**, 25, 8.
- [178] M. J. Rosen, *Journ. Coll. Int. Sci.*, **1976**, 56, 320.
- [179] D. Myers, *Surfactant Science and Technology*, Kap. 7, 2. Aufl. VCH Weinheim, **1992**, S. 320.
- [180] K. Zbigniew in: *Advances in Catalysis*, **1990**, Vol. 37, 45-97.
- [181] M. Deibert, R. Kahraman, *Appl. Surf. Sci.*, **1989**, 37, 327-336.
- [182] F. Jost, H. Leiter, M. Schwuger in: *Henkel-Referate* (Henkel KGaA, Hrsg.), Bd. 25, Düsseldorf **1989**, S. 54-59.
- [183] D. R. Jennison, O. Dulub, W. Hebenstreit, u. Diebold *Surface Science*, **2001**, 492(1-2), 677-687.
- [184] W. Gottwald *Statistik für Anwender*, 7, Wiley-VCH Weinheim, **2000**.
- [185] H. C. Dietz, *Dissertation TU Darmstadt*, Darmstadt, **2004**.
- [186] K. -H. Schmidt, *Chem. Ind.*, **1984**, November 12, 96.

Ragunathan Sanchayan

Worms, 15 Dez. 2004

Heinrich von Gagern Strasse 19

67549 Worms

### **Eidesstattliche Erklärung**

Ich erkläre hiermit an Eides Statt, dass ich meine Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe.

A handwritten signature in blue ink, appearing to be 'R. Sanchayan', is written on a light blue rectangular background.

Ragunathan Sanchayan  
Heinrich von Gagern Strasse 19  
67549 Worms

Worms, 15 Dez. 2004

### **Erklärung**

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

A handwritten signature in blue ink, appearing to be 'Ragunathan Sanchayan', written in a cursive style.

## **Persönliche Daten**

---

Ragunathan Sanchayan  
geboren am 09.07.1964 in Colombo, Sri Lanka  
ledig  
Staatsangehörigkeit: srilankisch

## **Schulbildung**

---

1969 - 1983 St. Patrick's College  
Jaffna, Sri Lanka

12/1979 Abschluss: GCE O/L  
08/1983 Abschluss: GCE A/L

## **Hochschulausbildung**

---

07/1984 - 11/1987 Barathidasan University  
Trichy, Indien

11/1987 Abschluss: B.Sc

11/1991 - 02/1992 Germanistik / Sprache  
an der Technischen Universität Darmstadt

02/1992 - 08/1999 Studium der Chemie  
an der Technischen Universität Darmstadt  
mit den Schwerpunkten Chemische Technologie und Analytik

03/1995 Abschluss: Diplom-Vorprüfung  
Diplomarbeit: Untersuchungen zum Einfluss von  
Kupferantimonat auf Aktivität und Selektivität eines  
Heteropolysäure-Katalysators in der Oxidation von  
Methacrolein zu Methacrylsäure.

08/1999 Abschluss: Diplom-Ingenieur

Seit 09/1999- Doktorarbeit am Ernst-Berl-Institut für Technische und  
Makromolekulare Chemie/ Südzucker AG  
Mannheim/Ochsenfurt

## **Berufliche Tätigkeit**

---

01/1988 - 01/1990 Central Medical Clinic, Colombo, Sri Lanka  
Medical Laboratory Technician

Seit 09/1999 Wissenschaftlicher Mitarbeiter  
Zentrale Abteilung Forschung, Entwicklung und Services  
(ZAFES), Südzucker AG Mannheim/Ochsenfurt  
Standort: Südzucker-Werk, Offstein.